Untersuchungen zur Spurenanreicherung aus Reinstmetallen durch partielles Lösen der Matrix Entwicklung von Verbundverfahren aus Spurenanreicherung und -bestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Reinhard Höhn

Dortmund

Bochum 1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546503_0021

Untersuchungen zur Spurenanreicherung aus Reinstmetallen durch partielles Lösen der Matrix Entwicklung von Verbundverfahren aus Spurenanreicherung und -bestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Reinhard Höhn

Dortmund

Bochum 1975

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Jackwerth im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, in der Zeit von März 1971 bis Mai 1975 angefertigt.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Dissertation eingereicht am: 9. Juni 1975

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1975

Referent: Prof. Dr. E. Jackwerth

Korreferent: Prof. Dr. G. Bergmann

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	6
3.	Theorie	7
4.	Experimenteller Teil	17
4.1.	Allgemeine Gesichtspunkte	17
4.1.1.	Untersuchungen zum Trennverfahren	20
	Probenmaterial	20
	Amalgamieren der Metallproben	20
	Auswahl der Säuren	20
	Beendigung des Löseprozesses; Behandlung des Löserückstandes	21
	Eichung; Herstellung von Eichproben	22
	Analysenvorschriften	24
4.1.2.	Untersuchungen zur Spurenbestimmung	25
	Meßbedingungen für die Atomabsorptions-spektrometrie	25
	Störungen durch die Matrix	26
	Arbeitsvorschrift für die Abtrennung und Bestimmung von Spuren Sn	28
	Statistische Bewertung	29
4.2.	Spezieller Teil	31
4.2.1.	Spurenanreicherung aus Aluminium	31
	Eigenschaften von amalgamiertem Aluminium	34
	Untersuchungen zur Anreicherung	36

Seite

Arbeitsvorschrift 39

Analysenergebnisse 39

4.2.2. Spurenanreicherung aus Mangan 40

Eigenschaften von amalgamiertem Mangan 41

Untersuchungen zur Anreicherung 42

4.2.3. Spurenanreicherung aus Cadmium 44

Eigenschaften von amalgamiertem Cadmium 46

Untersuchungen zur Anreicherung 48

Arbeitsvorschrift 51

Analysenergebnisse 52

4.2.4. Spurenanreicherung aus Indium 53

Über den Einfluß von Indium auf die Spurenbestimmung durch AAS 55

Eigenschaften von amalgamiertem Indium 58

Untersuchungen zur Anreicherung 59

Arbeitsvorschrift 61

Analysenergebnisse 63

4.2.5. Spurenanreicherung aus Thallium 64

Eigenschaften von amalgamiertem Thallium 65

Untersuchungen zur Anreicherung 67

4.2.6 Spurenanreicherung aus Zinn 68

Eigenschaften von amalgamiertem Zinn 70

Untersuchungen zur Anreicherung 70

Arbeitsvorschrift 72

Analysenergebnisse 72

Seite

4.2.7.	Spurenanreicherung aus Blei	73
	Eigenschaften von amalgamiertem Blei	75
	Untersuchungen zur Anreicherung	76
	Arbeitsvorschrift	79
	Analysenergebnisse	79
	Untersuchungen zur Edelmetallanalytik	82
	Arbeitsvorschrift	86
	Ergebnisse	87
4.2.8.	Spurenanreicherung aus Wismut	91
	Eigenschaften von amalgamiertem Wismut	93
	Untersuchungen zur Anreicherung	93
4.2.9.	Spurenanreicherung aus Silber	94
4.2.10.	Versuche zur Spurenanreicherung aus Metallsalzen	97
5.	Diskussion	101
6.	Zusammenfassung	114
7.	Literaturverzeichnis	118

1. Einleitung

Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie die Korrosionsbeständigkeit vieler Metalle hängen in hohem Maße von der Reinheit des Materials ab. Die Anforderungen an die Beschaffenheit metallischer Werkstoffe sind daher ständig gestiegen. Selbst Reinstmetalle mit Eigengehalten von 99,999 % und mehr werden heute in zahlreichen Bereichen der Wissenschaft und Technik eingesetzt.

Eng verknüpft mit den Fortschritten bei der Gewinnung reinster Metalle ist die Entwicklung auf dem Gebiet der Analytik dieser Materialien: Zur Charakterisierung der Reinheit müssen routinemäßig Spurenverunreinigungen im Bereich von 10^{-4} ... 10^{-8} % bestimmt werden. Die Absolutmengen der Elementspuren in der gesamten Analysenprobe liegen dabei fast immer unter 1 µg. Beherrscht wird dieses Gebiet der Reinststoffanalyse von zumeist aufwendigen instrumentellen Meßmethoden, die in vielen Fällen zusätzlich mit einem Trenn- und Anreichungsverfahren kombiniert werden müssen.

In den letzten Jahren werden zunehmend die verschiedenen Varianten der Atomabsorptions-Spektrometrie zur Spurenbestimmung eingesetzt: Sie sind im Vergleich zu vielen anderen hochgezüchteten Methoden einfacher in der Anwendung und preiswerter

in Anschaffung und Betrieb [1, 2, 3, 4]. Dies gilt vor allem für die AAS mit Flammen. Aber auch die wesentlich nachweisstärkeren, dafür etwas aufwendigeren 'flammenlosen' Verfahren, bei denen das Probenmaterial z.B. in einer Graphitrohr-Küvette analysiert wird, werden heute für viele Aufgaben eingesetzt [5, 6, 7, 8]. Leider können Elementspuren in der in Reinststoffen vorliegenden geringen Konzentration nur in Ausnahmefällen direkt nach Lösen des Probenmaterials bestimmt werden. Meist reicht das Nachweisvermögen der Methode dazu nicht aus, und die hohe Salzkonzentration der Probenlösung führt zu einer oft beträchtlichen Störung der Analysensignale [9, 10, 11].

Reinststoffanalyse durch AAS bedeutet daher in der Regel eine vorherige Abtrennung der Probenmatrix und die Bestimmung der interessierenden Elementspuren in einem möglichst salzfreien Konzentrat. Um das unkomplizierte Bestimmungsverfahren AAS durch den Aufwand der chemischen Probenvorbehandlung nicht unnötig stark zu belasten, gelten als wichtige Gesichtspunkte bei der Auswahl und ebenso bei der Entwicklung eines Trenn- und Anreicherungsverfahrens:

einfache Handhabung,

sichere Beherrschung der Blindwertprobleme.

Nach BOCK kann man alle Trennverfahren zwei verschiedenen Trennprinzipien zuordnen [12]:

a) Trennung durch unterschiedliche Verteilung zwischen zwei nicht oder nur wenig mischbaren Phasen,

b) Trennung durch unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit in einer Phase.

Das in dieser Arbeit untersuchte Verfahren beruht auf dem ersten dieser Prinzipien, wobei vor allem Unterschiede im elektrochemischen Verhalten von Spuren- und Matrixmetall eine Rolle spielen. Die dem Verfahren zugrunde liegende Idee ist folgende: Aus einem Gemisch von Metallen werden die verschiedenen Elemente entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe nacheinander in Säure aufgelöst, solange sie in elektrischem Kontakt miteinander stehen: Zuerst lösen sich die unedleren, dann die edleren Metalle. Unterbricht man den Lösevorgang an geeigneter Stelle, so kann man eine gewisse Trennung der edleren von den unedlen Metallen erreichen.

Grundsätzlich ist dieses Prinzip der Stofftrennung nicht neu: Es wurde bereits zur Zeit der römischen Kaiser als Mittel der Münzverfälschung eingesetzt. So bestehen die während der Regierungszeit von Septimus Severus (um 200 n. Chr.) geprägten Silberdenare nur an der Oberfläche aus reinem Silber; der Kern der Münzen ist eine silberhaltige Kupferlegierung [13]. Aufgrund historischer Untersuchungen

weiß man heute, daß die Erhöhung des Silbergehaltes an der Münzoberfläche durch einen partiellen Löseprozeß, das 'Weißsieden' erzielt wurde. Durch Erhitzen der Legierung wurde das Kupfer im Oberflächenbereich oxidiert und das Oxid anschließend mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Zurück blieb fein verteiltes Silber (Brockhaus-Enzyklopädie).

Das Funktionieren eines solchen auf einfaches Lösen der Probe aufgebauten Prozesses auch für analytische Trennungen wird durch die Diagramme der Abb. 1 belegt: Aus einer Mischung von Zn, Cd, Pb und Hg wird das Cd von HCl erst dann angegriffen, wenn das gesamte Zn in Lösung gegangen ist; Pb geht nach dem Cd in Lösung; Hg bleibt als in HCl unlösliches Metall zurück. Gleichzeitig mit dem vollständigen Inlösunggehen eines Metalles steigt das Potential des Rückstandes sprunghaft an.

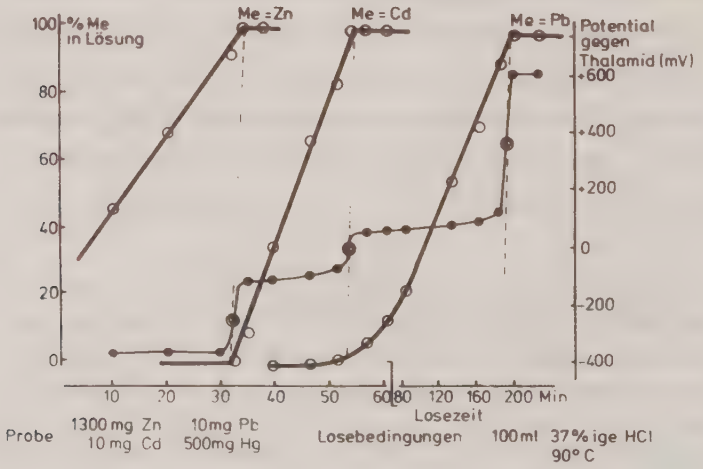

Abb. 1: Löseverhalten einer Zn-Cd-Pb-Hg - Probe in Salzsäure

Wie weit diese an vergleichbaren Mengen verschiedener Metalle gelingende Trennung auch bei den extremen Konzentrationsunterschieden von Matrix und Spuren eines Reinstmetalls erfolgreich ist, läßt sich aus den Diagrammen natürlich nicht entnehmen.

In der Spurenanalyse wurde eine Anreicherung durch partielles Lösen erstmals von SEITH und HERRMANN durchgeführt [14]. Die Autoren verbesserten den qualitativen spektrochemischen Nachweis einer Reihe von Elementen in Zinkmetall dadurch, daß sie die stäbchenförmige Zinkelektrode vor dem Abfunken einige Zeit in verdünnte Salzsäure tauchten. Dabei wurde ein Teil des Zinks aufgelöst, die edleren Metallspuren blieben auf der Oberfläche der Elektrode zurück. Zur quantitativen Analyse von Elementspuren in reinen Metallen wurde dieses Verfahren von JACKWERTH eingeführt; zunächst zur Anreicherung der Edelmetallspuren aus Quecksilber, später zur Analyse von Reinstzink [15, 16]. Im Falle von Zink als Matrix gelingt die quantitative Spurenanreicherung allerdings nur dann, wenn der sich beim Auflösen des Probenmaterials an der Oberfläche ansammelnde Spurenbelag durch Zusatz von etwas Quecksilber fest mit dem Löserückstand 'verklebt' wird: Während das Zink aus dem Amalgam herausgelöst wird, bleiben die Elementspuren Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Pd, Sn und Tl im Quecksilber zurück. Die nachfolgende selektive Abtrennung des Quecksilbers von den Spuren ist einfach [17]; man erhält schließlich ein praktisch

matrixfreies Spurenkonzentrat, in dem die Elemente störungsfrei bestimmt werden können. Allein durch Lösen des Probenmaterials also wird die Anreicherung einer Vielzahl von Spuren erzielt!

2. Problemstellung

Gegenüber anderen Anreicherungsmethoden besitzt das partielle Lösen der Matrix zwei wesentliche Vorteile:

a) Die Elementspuren werden allein durch Lösen der amalgamierten Probe in Säure angereichert; aufwendige Trennschritte entfallen.

b) Außer Säuren und Quecksilber, die leicht in hoher Reinheit erhältlich sind, werden keine zusätzlichen Chemikalien im Anreicherungsprozeß benötigt. Reagenzienblindwerte können dadurch sehr klein gehalten werden.

Die bei der Analyse von Reinstzink erhaltenen guten Ergebnisse ließen erwarten, daß dieses Trennverfahren auch auf weitere Metalle anzuwenden ist.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, in systematischen Untersuchungen Möglichkeiten für die Anwendung des Verfahrens auf Reinstmetalle zu erkunden. Im Anschluß daran sollten

Verbundverfahren aus Spurenanreicherung und -bestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie entwickelt werden. Die Arbeitsvorschriften sollten möglichst an Problemen der analytischen Praxis erprobt werden.

3. Theorie

Das Auflösen von Metallen in Säuren ist ein Redox-Vorgang; ob und wie weit die Reaktion abläuft, hängt von den Redox-Potentialen der Metalle und Säuren ab. Nach der NERNST-Gleichung wird das Potential E_M eines in die Lösung seiner n-wertigen Ionen tauchenden Metalls M vom Normalpotential E_M^o, der Aktivität a_M des Metalls in der metallischen Phase und der Ionen-Aktivität $a_M{}^{n+}$ in der Lösung bestimmt:

$$- E_M = E_M^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M{}^{n+}}{a_M} \qquad (1)$$

E_M wird als Einzelpotential oder heute auch als Galvani-Spannung der Metallelektrode bezeichnet.

Für die Aktivität reiner Metalle gilt durch Definition:

$$a_M = 1$$

Bei einem Mehrmetallsystem (Metallgemisch, Legierung) hängt a_M und damit auch E_M von der Zusammensetzung der Metallphase

ab. Dabei zählen zu den Mehrmetall-Systemen auch nicht idealreine Metalle mit ihren metallischen Verunreinigungen. Die Berechnung der Gleichgewichtslage zeigt, daß das Potential eines Metallgemisches in der Regel allein durch den unedelsten Bestandteil bestimmt wird [18]. Beim Einwirken von Säure auf ein unedles Metall wird daher zunächst nur die Matrix aufgelöst; die edleren Spuren bleiben an der Oberfläche zurück. Eine erste Abschätzung der Möglichkeiten, Spurenmetalle durch partielles Lösen des Probenmaterials anzureichern, kann damit anhand der Normalpotentiale gemacht werden. Eine analytisch brauchbare Trennung scheitert jedoch bei festen Metallproben an grundsätzlichen Schwierigkeiten. Dabei sind zwei Fälle zu diskutieren:

a) Der Spurenbelag haftet fest auf dem Matrixmetall; im Verlauf des Löseprozesses entsteht eine zusammenhängende Oberflächenschicht edlerer Elementspuren. In diese Schicht gelangt aus dem Inneren der Probe praktisch kein weiteres Material, da die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Phasen sehr gering ist [19]. Im Oberflächenbereich nimmt die Aktivität a_M des Matrixmetalls also ständig ab, entsprechend steigt das Potential E_M an. Vom Redox-Potential der Säure hängt es nun ab, ob die Spuren ebenfalls aufgelöst werden, oder ob der Löseprozeß zum Stillstand kommt.

b) Die Spuren sammeln sich in Form lockerer Aggregate auf dem Löserückstand an; die Säure kann durch den Belag hindurch weiter auf das Matrixmetall einwirken. Hier wird zwar nicht der Löseprozeß behindert; es besteht aber die Gefahr, daß Partikel des Spurenbelages von der Metallprobe abfallen. Sobald solche Teilchen nicht mehr mit der unedlen Matrix in elektrischem Kontakt stehen, werden sie selbst potentialwirksam und von der Säure aufgelöst. Eine vollständige oder reproduzierbare Spurenanreicherung ist auch in diesem Falle nicht möglich.

Aus den Überlegungen folgt, daß eine Trennung von Spuren und Matrix durch partielles Lösen des Probenmaterials nur dann gelingen kann, wenn gleichzeitig

a) die Spuren fest am Löserückstand haften bleiben,

b) das Matrixmetall aus dem Inneren der Probe an die Oberfläche transportiert werden kann.

Bei dem bereits zitierten Verfahren zur Spurenanreicherung aus Reinstzink wurden diese an sich widersprüchlichen Forderungen in einfacher Weise dadurch erfüllt, daß die Zinkprobe vor dem Lösen mit einem Tröpfchen Quecksilber versetzt wurde [16]: Damit entsteht im Oberflächenbereich eine

flüssige metallische Phase, durch die das Matrixmetall leicht hindurchdiffundieren kann, und in der die angereicherten Spuren verbleiben.

Durch den Zusatz von Quecksilber wird das Probenmetall M an der Oberfläche amalgamiert; das Potential E_M geht in das einer Amalgam-Elektrode E_{MA} über. JANGG und Mitarbeiter formulierten für diese Elektroden eine modifizierte NERNST-Gleichung, in der auch die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen bzw. Mischkristallen mit Quecksilber berücksichtigt wird [20, 21]:

$$E_{MA} = E_M^o - \frac{\Delta G^o}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M{}^{n+}\, a^*_{MA}\, a^{*y}_{Hg}}{a_{MA}} \qquad (2)$$

Darin sind: E_{MA} = Potential des Amalgams MA

E_M^o = Normalpotential des amalgambildenden Metalls M

ΔG^o = Freie Bindungsenthalpie der Verbindung bzw. des Mischkristalls MHg_y

$a_M{}^{n+}$ = Aktivität der Metallionen M^{n+} in der Lösung

a_{MA} = Aktivität des Metalls M im Amalgam

a^*_{MA} = a_{MA} bei Sättigung des Amalgams an M

a^*_{Hg} = Aktivität des Quecksilbers bei Sättigung des Amalgams an M

y = Verhältnis der Atomzahlen Hg:M in MHg_y

Gegenüber der NERNST-Gleichung für reine Metalle gehen hier auch Bindungsparameter und Aktivitäten des Quecksilbers sowie des im Quecksilber gelösten Metalls ein. Dabei können die Aktivitäten fast immer den Konzentrationen gleichgesetzt werden [20].

Bildet das Metall M im Amalgam mit dem Quecksilber keine Verbindung bzw. Mischkristalle, so wird

$$\Delta G^O = O \quad \text{und} \quad \lim_{y \to O} a^y_{Hg} = 1.$$

Für ein an M gesättigtes Amalgam gilt ferner

$$a_{MA} = a^*_{MA} .$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (2) zu

$$E_{MA} = E^O_M + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} . \qquad (3)$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit Gleichung (1) für reine Metalle und sagt aus, daß ein an M gesättigtes Amalgam das Potential des reinen Metalls M besitzt.

Bei Verbindungsbildung verschiebt sich das Potential E_{MA} im allgemeinen zu positiveren Werten, da bei den meisten intermetallischen Verbindungen mit Quecksilber $\Delta G^{o} < 0$ ist [22]. Auch das Potential E_{MA} nicht gesättigter Amalgame ist positiver als das des reinen Metalls E_M; bei Abnahme der Metall-Aktivität a_{MA} um eine Zehnerpotenz steigt das Potential E_{MA} um $\frac{59}{n}$mV (25 °C).

Die Gültigkeit der Gleichung (2) wurde von JANGG und KIRCHMAYR in Untersuchungen an zahlreichen Amalgamen für einen großen Konzentrationsbereich bestätigt [20]. Die Gleichung beschreibt jedoch nicht mehr das elektrochemische Verhalten sehr verdünnter Amalgame: Nach Messungen verschiedener Arbeitsgruppen ist das amalgambildende Metall nur oberhalb einer bestimmten Konzentration im Quecksilber potentialbestimmend [20, 21, 23, 24]. Diese Mindestkonzentration liegt, bei den einzelnen Metallen unterschiedlich, bei einem Wert im Bereich zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Gew.-% (Raumtemperatur). Bei weiterer Verdünnung steigt das Potential des Amalgams sprunghaft auf den Wert des reinen Quecksilbers an. Entsprechend beeinflussen nur solche Metalle das elektrochemische Verhalten von Amalgamen, deren Löslichkeit in Quecksilber oberhalb dieses Grenzbereiches liegt. JANGG teilt die amalgambildenden Metalle in zwei Gruppen ein [21]:

a) in die Gruppe der potentialwirksamen Elemente mit einer Löslichkeit $>10^{-3}$ Gew.-% im Quecksilber. Dazu zählen die Metalle Ag, Al, Au, Ba,

Bi, Ca, Cd, Cs, Cu, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sn, Sr, Tl und Zn.

b) In die Gruppe der potentialunwirksamen Elemente mit einer Löslichkeit $<10^{-3}$ Gew.-% im Quecksilber. In diese Gruppe gehören die Metalle Ce, Co, Cr, Fe, Ga, La, Nd, Ni, Pr, Pt, Sb, Sm, Th, Ti, U und Zr.

Nur die unter a) zusammengefaßten Elemente tragen zum chemischen Reaktionsverhalten ihres Amalgams bei; bei b) bestimmt praktisch ausschließlich das Quecksilber die Reaktionsfähigkeit [21].

Das in dieser Arbeit untersuchte Trennverfahren verlangt, daß das Potential der Metallprobe während des gesamten Lösevorgangs allein vom Matrixelement bestimmt wird: Ein Ansteigen des Potentials beim Lösen der Probe kann zu einem Verlust an Elementspuren führen. Wegen des oben diskutierten Zusammenhangs zwischen Potentialwirksamkeit und Löslichkeit muß das Matrixmetall also zur Gruppe der in Quecksilber löslichen Elemente gehören.

Sehr wenig lösliche Elemente werden vom Quecksilber nicht benetzt; sie werden allenfalls ohne Benetzung eingehüllt. Die Proben-Oberfläche besteht damit entweder nur aus dem Matrixmetall oder aus reinem Quecksilber; der Quecksilber-Zusatz führt in keinem Fall zum gewünschten Erfolg.

Ähnliche Bedingungen für die Löslichkeit gelten auch bei den Spuren: Bei zu geringer Löslichkeit in Quecksilber werden sie nur unvollständig zu Amalgamen gelöst; sie bleiben als feste Teilchen suspendiert, können aus dem Quecksilber entnetzt und von der Säure aufgelöst werden [25]. Für die Löslichkeit der Spuren ist jedoch nicht allein das binäre System Quecksilber/Spurenmetall maßgebend. Sie kann in einzelnen Fällen durch Bildung intermetallischer Verbindungen mit anderen Komponenten des Amalgams, z.B. dem Matrixmetall, beträchtlich verändert werden.

Einen großen Einfluß auf die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber hat die Temperatur [21, 26]: mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit aller Metalle stark zu. Gleichzeitig wird auch der Stofftransport in der flüssigen Amalgamphase, bedingt durch Diffusion, Konvektion u. dgl., verbessert. Gute Löslichkeit in Quecksilber und schneller Stofftransport sind für das Gelingen der Spurenanreicherung unerläßlich.

Mit der Temperatur nimmt aber auch die Geschwindigkeit zu, mit der ein Metall durch Säure aus der Amalgamphase herausgelöst wird. Damit entsteht die Gefahr, daß die Oberflächenschicht an Matrixmetall verarmt, wobei das Potential des Amalgams so weit ansteigen kann, daß edlere Spuren von der Säure aufgelöst werden.

Wichtig für die Wahl der Lösebedingungen (insbesondere Art und Konzentration der Säure sowie der Temperatur) ist, daß die Transport-Geschwindigkeit im Inneren der Probe immer größer bleibt als die Lösegeschwindigkeit der Matrix in Säure. Diese Überlegungen gelten auch für die Beendigung des Löseprozesses: Er muß spätestens dann beendet werden, wenn die Verarmung des Amalgams an Matrixmetall beginnt. Eine vollständige Trennung von Spuren und Matrix ist also in keinem Falle zu erreichen, wohl aber die quantitative Anreicherung der Spuren im Löserückstand. Spurenanreicherung durch partielles Lösen der Matrix wird damit zu einem Kompromiß, dessen Güte durch die Lösebedingungen für das Probenmaterial bestimmt wird. Für die analytische Praxis geeignete Arbeitsvorschriften können nur in systematischen Untersuchungen erstellt werden.

Für die quantitative Bewertung von Trenn- und Anreicherungsverfahren werden in der Literatur vor allem zwei Begriffe verwendet [27, 28, 29]:

a) die Anreicherungsausbeute R_S (auch als "Wiederfindungsrate" bezeichnet) und

b) der Anreicherungsfaktor A.

Als Anreicherungsausbeute R_S wird das Mengenverhältnis eines Elements in Spurenkonzentrat ($m_{S,K}$) und Ausgangsprobe ($m_{S,P}$) definiert:

$$R_S = \frac{m_{S,K}}{m_{S,P}}$$

Entsprechend gilt für die prozentuale Ausbeute

$$R_{S,\%} = \frac{m_{S,K}}{m_{S,P}} \cdot 100.$$

Mit guten Anreicherungsverfahren werden Werte > 95 % erzielt. Häufig sind auch noch Ausbeuten von 80...95 % ausreichend, wenn die Werte gegenüber der Standardabweichung des gesamten Analysenverfahrens nur geringfügig streuen. Der Elementverlust ist dann ein konstanter systematischer Fehler, der bei der Eichung eliminiert wird.

Während die Zahlenwerte für die Anreicherungsausbeuten den Verbleib nur jeweils einer einzigen Komponente S beim Anreicherungsprozeß angeben, berücksichtigt der Anreicherungsfaktor A zugleich auch die Verteilung des Matrixelementes M:

$$A = \frac{\frac{m_{S,K}}{m_{M,K}}}{\frac{m_{S,P}}{m_{M,P}}} = \frac{R_S}{R_M}$$

Bei guten Trenn- und Anreicherungsverfahren ist $A > 10^2$; mit $A = 1$ wird eine Trennung nicht erzielt.

Für die Beurteilung des analytischen Wertes einer Trennung reicht die Angabe des Anreicherungsfaktors allein nicht aus: A wird auch bei nur geringer Spurenausbeute R_S groß, wenn R_M sehr klein ist. Eine eindeutige Aussage verlangt die Kenntnis der Ausbeuten getrennt nach Spur und Matrix.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Gesichtspunkte

Die Überlegungen (Kap. 3) zeigen, daß für eine erfolgreiche Spurenanreicherung durch partielles Lösen der Matrix vor allem zwei Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

a) Das Matrixmetall muß unedler sein als die Spuren; es muß während des gesamten Löseprozesses das Potential bestimmen.

b) Spuren- und Matrixmetall müssen zu mehr als etwa 10^{-3} Gew.-% in Quecksilber löslich sein.

Tab. 1 enthält die in dieser Arbeit als Matrix bzw. Spur untersuchten Metalle mit ihren Normalpotentialen und Löslichkeiten in Quecksilber; sie sind in der Reihenfolge ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe angeordnet. Anhand der Tabelle kann bereits abgeschätzt werden, welche Spuren prinzipiell aus einer bestimmten Matrix angereichert werden können und welche nicht.

In die Tabelle wurden auch die nur wenig löslichen Metalle Fe, Co und Ni aufgenommen, da sie, entgegen der Erwartung, aus Reinst-Zink angereichert werden können [16]. Als Matrix sind sie jedoch nicht geeignet, da sie von Quecksilber nicht benetzt werden.

Reaktion	Normalpotential* [V]	Löslichkeit in Hg** [Gew.-%] 20 - 25 °C	100 °C
Al/Al^{3+}	- 1,66	0,002	0,012
Mn/Mn^{2+}	- 1,05	0,0012	0,03
Zn/Zn^{2+}	- 0,76	1,99	7,5
Ga/Ga^{3+}	- 0,52	0,3...1,3	2
Fe/Fe^{2+}	- 0,44	$<5 \cdot 10^{-7}$	8.10^{-5}
Cd/Cd^{2+}	- 0,40	5,0	22
In/In^{3+}	- 0,34	57	77
Tl/Tl^{+}	- 0,33	45	56
Co/Co^{2+}	- 0,27	$7 \cdot 10^{-8}$	5.10^{-7}
Ni/Ni^{2+}	- 0,23	$2 \cdot 10^{-6}$	1.10^{-4}
Sn/Sn^{2+}	- 0,14	0,87	20
Pb/Pb^{2+}	- 0,13	1,47	18
Fe/Fe^{3+}	- 0,04	$<5 \cdot 10^{-7}$	8.10^{-5}
Bi/Bi^{3+}	+ 0,23	1,4	26
Cu/Cu^{2+}	+ 0,34	0,002	0,015
Ag/Ag^{+}	+ 0,79	0,03	0,23
$2\ Hg/Hg_2^{2+}$	+ 0,79		
Pd/Pd^{2+}	+ 0,83	0,06	
Hg/Hg^{2+}	+ 0,85		
Au/Au^{3+}	+ 1,42	0,13	0,75

* Angaben nach [30] für T = 25 °C und $a_{M^{n+}} = 1$

** Angaben nach [26, 31, 32, 33, 34]

Tab. 1: Normalpotentiale und Löslichkeiten in Quecksilber für die in dieser Arbeit untersuchten Elemente

Auch Cu wurde nicht als Matrix eingesetzt, da das amalgamierte Metall in Säuren leicht wieder vom Quecksilber entnetzt wird. Aus Gallium ist die Anreicherung zahlreicher Elementspuren durch partielles Lösen auch ohne Quecksilber-Zusatz möglich, da dieses Metall bereits bei etwa 30 ^{o}C selbst flüssig ist. Eingehende Untersuchungen zur Spurenanreicherung aus diesem als Reinstmetall technisch bedeutenden Element werden an anderer Stelle durchgeführt [35].

In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde jedes der als Probenmaterialien eingesetzten Metalle nach folgenden einheitlichen Gesichtspunkten behandelt:

a) Untersuchung des Verhaltens der Matrix gegenüber Quecksilber. Auswahl geeigneter Lösebedingungen für die amalgamierte Probe. Herstellung von Eichproben. Überprüfung des Verbleibs der Elementspuren im Löseprozeß. Ausbau zu einem für die analytische Praxis geeigneten Anreicherungsverfahren.

b) Wahl der Meßbedingungen für die Analyse des Spurenkonzentrats durch Atomabsorptions-Spektrometrie. Untersuchungen zum Matrixeinfluß auf die Spurenbestimmung. Ermittlung statistischer Daten.

4.1.1. Untersuchungen zum Trennverfahren

Probenmaterial:

Die eingewogene Metallprobe (5...50 g) sollte nach Möglichkeit aus einem einzigen oder aus wenigen großen Stücken bestehen, damit auch bei geringem Quecksilber-Zusatz ein zusammenhängender Oberflächenfilm gebildet wird. Zerspantes oder pulverisiertes Material muß vor dem Amalgamieren zu einer Tablette verpreßt oder zusammengeschmolzen werden. Zum Verpressen wurden Matrizen mit 20 mm Ø bei einer Preßkraft von 5...10 t je nach Probenmaterial verwendet.

Amalgamieren der Metallproben:

Die so vorbereitete Probe wurde mit metallischem Quecksilber (0,5...1 g) versetzt. Um störende Oberflächenschichten zu entfernen, wurden einige Milliliter verdünnter Säure zugegeben; das Metall überzog sich dann rasch und vollständig mit dem Quecksilber. In manchen Fällen wurde der Vorgang durch schwaches Erwärmen beschleunigt. Bei einigen schlecht benetzbaren Materialien wurde das Quecksilber in Form von $Hg(NO_3)_2$-Lösung zugesetzt und als Metall auf der Probe zementiert, gelegentlich mit Ameisensäure als Reduktionshilfe.

Auswahl der Säuren:

Über Art, Konzentration und Temperatur der zum Lösen der amalgamierten Probenmaterialien verwendeten Säuren wurde

unter anderem unter dem Gesichtspunkt der Lösegeschwindigkeit entschieden: Um geringe Analysenzeiten zu erzielen, sollte sich die Probe möglichst rasch auflösen; dabei darf die amalgamierte Oberflächenschicht während des Löseprozesses an Matrixmetall jedoch nicht verarmen.

Die Ionenaktivität $a_{m^{n+}}$ eines Matrixmetalls M kann durch Komplexbildung mit dem Anion der Säure sehr stark variieren; damit hängt auch das Potential E_M der Probe von der Säure ab (Gleichung 2, Seite 10). Dieses Potential sollte möglichst niedrig sein; Art und Konzentration der Säure wurden, wo erforderlich, durch Potentialmessungen festgelegt.

Beendigung des Löseprozesses; Behandlung des Löserückstandes: Die Proben wurden so weit gelöst, bis ein ungelöster Rest der Matrix im Quecksilber an der Form des Rückstandes mit dem Auge gerade noch zu erkennen war. Die zurückbleibende Menge an Matrixmetall betrug dann höchstens 100 mg. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, der Rückstand gewaschen und in 65 %iger HNO_3 vollständig aufgelöst. Nach Abrauchen der überschüssigen Salpetersäure wurden die Salze mit etwa 50 ml Wasser aufgenommen und, um das Quecksilber abzutrennen, mit 5 ml unverdünnter Ameisensäure versetzt. Das Quecksilber fällt dabei mit den Edelmetallspuren Gold und Palladium sowie Teilen des Silbers in der Siedehitze metallisch als feiner Niederschlag aus, der bei weiterem Erhitzen der Suspension zu kleinen Kugeln zusammenfließt,

sofern die Lösung weitgehend halogenidfrei gehalten wird. Mußte Ag als Spur bestimmt werden, so wurde das Quecksilber mit 2 g Ascorbinsäure anstelle der in höherer Reinheit im Handel erhältlichen Ameisensäure reduziert; hierbei wurde das Silber vollständig mitgefällt. Die weniger edlen Metalle blieben vollständig in Lösung (siehe auch [17]). Die nun quecksilberfreie Lösung wurde dekantiert, eingeengt, mit Wasser auf ein Volumen von 10,0 ml gebracht und durch Atomabsorptions-Spektrometrie analysiert.

Zur Edelmetallbestimmung wurde das Quecksilber in 3 ml 65 %iger HNO_3 gelöst und die Lösung nach Zugabe von 3 ml 37 %iger HCl bis fast zur Trockne eingeengt. Der Kristallbrei wurde mit je 1 ml konzentrierter HCl und HNO_3 aufgenommen und mit Wasser auf 10,0 ml verdünnt. Um Fehler bei den Messungen durch unterschiedliche Matrixgehalte auszuschalten, enthielten die Eichlösungen die gleiche Menge Quecksilber wie die Probelösungen. Die Spuren wurden durch Atomabsorptions-Spektrometrie bestimmt. Die Menge an noch im Rückstand verbliebenem Matrixmetall wurde ebenfalls durch Atomabsorptions-Spektrometrie bzw. durch komplexometrische Titration ermittelt.

Eichung; Herstellung von Eichproben:

Für die Eichung des Verfahrens standen analysierte Reinstmetalle nur in Ausnahmefällen zur Verfügung. Zum Bestimmen

der Anreicherungsausbeuten bzw. zur Eliminierung systematischer Fehler des Bestimmungsverfahrens wurde entsprechendes Eichmaterial deshalb selbst hergestellt. Dazu wurden die Edelmetalle Ag, Au und Pd aus der Lösung ihrer Salze gemeinsam mit dem zum Amalgamieren der Metallprobe erforderlichen Quecksilber (eingesetzt als $Hg(NO_3)_2$-Lösung) durch Ameisensäure bzw. Ascorbinsäure ausgefällt und als Amalgame der Probe zugesetzt. Die unedleren Spuren wurden aus der Lösung ihrer Salze auf der Oberfläche der Reinstmetall-Proben zementiert. Dazu wurden in Quecksilber weniger gut lösliche Metalle im allgemeinen bereits vor dem Amalgamieren, gut lösliche erst auf der amalgamierten Probe ausgeschieden. Schlecht zementierbare Elementspuren wurden elektrolytisch auf der als Kathode geschalteten Probe reduziert; als Anode diente ein Platin-Netz. Nähere Angaben dazu siehe Kap. 4.2.

Die Spuren wurden jeweils aus einem möglichst geringen Volumen schwach saurer Lösung (ca. 5 ml) zementiert. Eine geringe Wasserstoffentwicklung an der Probe sorgte dafür, daß die Lösung gut durchmischt und die Spuren rascher abgeschieden wurden. Auch die Elektrolysespannung wurde so gewählt, daß an der Kathode Wasserstoff entstand. Die Abscheidung der Spuren durch Zementation erfolgte über Nacht, die elektrolytische Abscheidung dauerte etwa 30 min.. Nicht abgeschiedene Anteile wurden in der überstehenden Lösung ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt.

Die so hergestellten Proben können ohne Einschränkung als synthetische Eichproben angesehen werden, da das Potentialverhalten des Probenmaterials durch die zugesetzten Spuren im Quecksilber nicht beeinflußt wird. Es ist also unerheblich, ob die Spuren bereits bei Lösebeginn im Amalgam vorhanden sind oder erst im Verlaufe des Löseprozesses dorthin gelangen.

Die Ausbeute der Anreicherung R_S wurde für alle Elemente durch vergleichende Analysen der Spurenkonzentrate und von Eichlösungen ermittelt. Dazu wurden Proben mit steigenden Spurengehalten hergestellt; die zugesetzten Elemente wurden entsprechend der Vorschrift angereichert und bestimmt. Parallel dazu wurden die Analysensignale von Vergleichslösungen mit gleichen Spurenzusätzen gemessen, die, wenn erforderlich, zugleich auch die Restgehaltemengen der Matrixelemente enthielten wie die entsprechenden Probelösungen; R_S wurde für jedes der zugesetzten Elemente aus dem Quotienten zusammengehöriger Eichgeraden berechnet.

Analysenvorschriften:

Die Arbeitsvorschriften zur Spurenanreicherung wurden den Erfordernissen der analytischen Praxis möglichst gut angepaßt. Die Analysenbedingungen wurden dementsprechend unter folgenden Gesichtspunkten optimiert:

a) einfache Handhabung

b) kurze Analysenzeit

c) große und reproduzierbare Anreicherungsausbeuten.

4.1.2. Untersuchungen zur Spurenbestimmung

Meßbedingungen für die Atomabsorptions-Spektrometrie

Die im Löserückstand angereicherten Elementspuren (mit Ausnahme von Sn, siehe S. 28) sowie noch vorhandene Reste der Matrix (mit Ausnahme von Al, siehe S. 38) wurden durch Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) mit Flammen bestimmt. Benutzt wurde ein Atomabsorptions-Spektrometer VARIAN Modell 1000 mit Kompensationsschreiber. Die für die Spurenbestimmung geeigneten Bedingungen und Geräteparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt (nach [36]).

Element	Wellenlänge [nm]	spektrale Spaltbreite [nm]	Lampenstrom [mA]
Ag	328,1	0,5	3
Au	242,8	0,5	3
Bi	223,0	0,2	8
Cd	228,8	0,5	3
Co	240,7	0,2	5
Cu	324,8	0,2	3
Fe	248,3	0,2	5
Ga	294,4	0,2	3
In	303,9	0,5	5
Mn	279,5	0,2	5
Ni	232,0	0,2	5
Pb	217,0	1,0	5
Pd	244,8	0,2	5
Tl	276,8	0,2	8
Zn	213,9	0,5	5

Tab. 2: Meßbedingungen zur Spurenbestimmung durch AAS

Als Absorptionsvolumen wurde im allgemeinen die Luft-Acetylen-Flamme in stöchiometrischer Zusammensetzung verwendet. Bei Anwesenheit größerer Mengen an Quecksilber-Salzen in der Probelösung mußte allerdings mit der etwas weniger nachweisstarken Luft-Wasserstoff-Flamme gemessen werden, da sich mit Acetylen das hochexplosive Quecksilber-Acetylid im Brenner-Zerstäubersystem bildet (siehe auch [37]). Bei hohen Elementkonzentrationen wurde die Empfindlichkeit des Bestimmungsverfahrens herabgesetzt: Dazu wurden weniger empfindliche Absorptionslinien ausgewählt, bzw. es wurde der Schlitzbrenner schräg zur optischen Achse gestellt und so die Schichtdicke der Flamme verringert. In einzelnen Fällen mußte die Lösung zusätzlich verdünnt werden.

Störungen durch die Matrix:

Zwar ist eine vollständige Trennung von Spuren und Matrix vom Prinzip des Anreicherungsverfahrens her nicht möglich, die im Rückstand verbleibende Matrixmenge sollte aber so gering sein, daß sie die Spurenbestimmung nicht mehr stört. Um das Ausmaß der Störungen bei der AAS zu ermitteln, wurde der Matrix-Einfluß auf die Meßsignale bei allen interessierenden Elementspuren in Abhängigkeit von der Matrixkonzentration der Meßlösung untersucht.

Durch hohe Salzkonzentrationen können die Absorptionssignale von Spuren sowohl verstärkt als auch verkleinert werden;

beide Effekte haben verschiedene Ursachen:

a) Durch ungleiche Salzkonzentrationen in den Probelösungen wird die Aerosolbildung im Brenner/Zerstäubersystem des AAS-Gerätes verändert; damit wird auch die Atomisierung der Analysenelemente in der Flamme unterschiedlich beeinflußt. Ganz allgemein gilt, daß mit ansteigender Salzkonzentration das Meßsignal kleiner wird, da die Spuren aus größer werdenden Feststoffanteilen verdampft werden müssen [9, 11]. In dieselbe Richtung wirken hohe Salzgehalte auch dadurch, daß sie die Oberflächenspannung, Dichte und Viskosität der Lösungen in der Regel vergrößern und so den Stofftransport ins Brenner/Zerstäubersystem behindern.

Um die Abnahme der Meßsignale bei wachsender Matrix-Konzentration quantitativ zu erfassen, wurden die Differenzen zu Signalen entsprechender Lösungen mit gleicher Matrix-Konzentration, aber ohne Spurenzusatz bestimmt. Durch die Differenzmessung wurden Verfälschungen durch die Spurenverunreinigungen des Matrix-Materials ausgeschaltet.

b) Die elementspezifische Strahlung einer Hohlkathodenlampe wird in der Flamme nicht allein durch Atome des zugehörigen Elementes absorbiert; sie wird zusätzlich auch durch molekulare Absorption von Verbindungen des Matrixmetalls bzw. durch Streuung an unverdampften Partikeln des Aerosols vermindert. Das eigentliche Meßsignal wird dadurch um einen unspezifischen Anteil erhöht. Diese "nichtatomare Absorption" kann in der Regel mit einem Deuterium-Kompensator bei der Messung eliminiert werden [1]. Die Kompensation des Untergrundes ist lediglich dann nicht möglich, wenn die nichtatomare Absorption durch stark strukturierte Rotationsbanden von Molekülen verursacht wird [2, 38]; dieser Fall tritt aber nur selten auf.

Der unter a) beschriebene Fehler kann durch Angleichen der Matrix-Konzentrationen in Probe- und Eichlösung eliminiert werden; in diesem Falle muß jedoch unter Verwendung eines Untergrundkompensators gemessen werden.

Arbeitsvorschrift für die Abtrennung und Bestimmung von Spuren Sn:

Die Flammen-AAS ist für Spuren Zinn in den hier vorkommenden Konzentrationen zu wenig nachweisstark. Daher wurde dieses Element nach extraktiver Abtrennung aus dem Spurenkonzentrat

photometrisch mit Hämatein bestimmt [39, 40]. Eine besondere Behandlung des Zinns war auch wegen der Bildung von Zinnstein beim üblichen Auflösen des Metallrückstandes mit Salpetersäure erforderlich.

Der Löserückstand aus dem Anreicherungsprozeß (siehe S. 21) wurde nach Zugabe von 5 ml konz. H_2SO_4 abgeraucht. Die trockenen Salze wurden nach dem Erkalten mit etwa 10 ml Wasser in einen 100-ml-Scheidetrichter übergespült. Nach Zugabe von 15 ml 8 M NaJ-Lösung und 5 ml 70 %iger $HClO_4$ lösten sich die Salze vollständig auf. Das Sn wurde als SnJ_4 mit 20,0 ml Benzol extrahiert [41]. Von der organischen Phase wurden 15,0 ml abpipettiert und in einen 100-ml-Meßkolben gegeben. Nach Unterschichten mit 20 ml Wasser und 6 ml 25 %iger HCl wurde das Benzol vorsichtig abgedampft. Die zurückbleibende Lösung wurde mit 1 Tropfen Tropäolin OO-Indikator versetzt und mit gesättigter Natrium-Acetat-Lösung bis zum Umschlag des Indikators gepuffert. Sofort anschließend wurden 1 ml 2 %ige Ascorbinsäurelösung, 5 ml 10 %ige Polyviol-Lösung (M05/140, Wacker-Chemie) und 1 ml 0,1 %ige Hämatein-Lösung (in absolutem Dioxan) hinzugegeben. Die Probenlösung wurde auf 100,0 ml aufgefüllt und nach 30 min photometriert (ZEISS "Elko II", Filter S 59, 1-cm-Küvetten).

Statistische Bewertung

Zur Beurteilung der Genauigkeit des Analysenverfahrens wurde die Standardabweichung s aus einer Reihe von N Einzelmessungen

x_i mit dem Mittelwert $\bar{x}$ bestimmt. Dabei gilt:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{1}^{N} (x_i - \bar{x})^2} \qquad [42].$$

Die Werte wurden in den folgenden Tabellen als relative Standardabweichung V angegeben:

$$V = \frac{s}{\bar{x}} .$$

Der Meßwert an der Nachweisgrenze des Verfahrens $\underline{x}$ wurde nach KAISER und SPECKER [42] aus jeweils N = 25 Blindwerten ermittelt als

$$\underline{x} = \bar{x}_B + 3s_B,$$

mit $\bar{x}_B$ als Mittelwert und s_B als Standardabweichung der Blindwerte. Über die Eichfunktion

$$c = f(x)$$

wurde die Konzentration $\underline{c}$ an der Nachweisgrenze bestimmt. Bei Meßwerten unterhalb der Nachweisgrenze kann der Konzentration des gesuchten Elementes nur der Wert für die "Garantiegrenze für Reinheit" zugeordnet werden. Dieser Wert ist

nach KAISER [43] gegeben durch

$$c_G = f(\bar{x}_B + 6s_B) .$$

4.2. Spezieller Teil

Die in dieser Arbeit als Matrix untersuchten Elemente werden im folgenden in der Reihenfolge ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe behandelt.

Die Untersuchungen wurden im allgemeinen mit der Ausarbeitung einer vollständigen Analysenvorschrift abgeschlossen. Wegen des Umfangs der Gesamtproblematik liegen für einen Teil der eingesetzten Metalle bei Abschluß dieser Arbeit aber nur orientierende Ergebnisse vor; in einer nachfolgenden Arbeit soll das Untersuchungsmaterial vervollständigt und auf weitere Möglichkeiten der analytischen Anwendung hin überprüft werden.

4.2.1. Spurenanreicherung aus Aluminium

Reines Aluminium wird in vielen Bereichen der Technik als Werkstoff und als Legierungsbestandteil eingesetzt. Daneben dient es als Ausgangsmaterial zur Herstellung hochreiner Qualitäten, die z.B. bei der Fertigung von Halbleitern oder Reflektoren sowie in der Kryo-Elektrotechnik verwendet werden [44, 45, 46, 47].

Die im Rahmen der Qualitätskontrolle mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektrometrie durchgeführte Bestimmung von Elementspuren wird durch Aluminium gestört (Abb. 2).

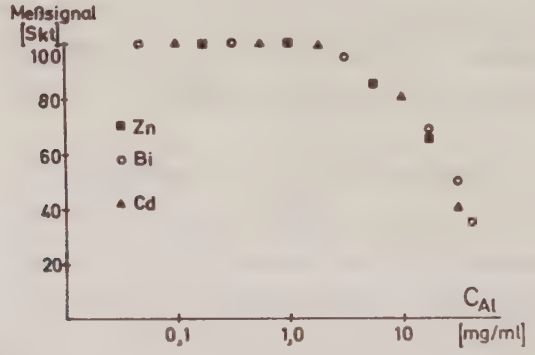

Abb. 2: Abnahme der Größe der relativen Absorptionssignale für 4 µg Bi/ml, 0,4 µg Cd/ml und 0,4 µg Zn/ml mit ansteigender Konzentration der Probelösung an Aluminium.

Bereits oberhalb von etwa 3 mg Al/ml werden die Meßsignale stark verkleinert. Dabei ist es unerheblich, ob Aluminium in der Probelösung als Chlorid oder als Nitrat vorliegt; das Ausmaß der Störung ist in beiden Fällen nahezu gleich. Für eine störungsfreie und empfindliche Bestimmung müssen Spuren und Matrix also voneinander getrennt werden.

Zur gemeinsamen Abtrennung und Anreicherung größerer Gruppen von Elementspuren sind für Aluminium vor allem Extraktions-,

Ionenaustausch- sowie Fällungsmethoden beschrieben worden; Tabelle 3 enthält eine entsprechende Literaturübersicht.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Bi, Pb, Sb, Sn	Extraktion der Spuren	48
Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, V, Zn	Extraktion der Spuren	49
Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Ni, Pa, Sc, Zn, Zr	Extraktion der Spuren	51
Bi, Cd, Sb, Sn, Zn	Extraktion der Spuren	52
Bi, Cd, Cu, Ga, In, Pb, Sb, Sn, Te, Zn	Extraktion der Spuren	53
Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Sc, Zn	Ionenaustausch	54
Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn	Fällung der Spuren	56
Ag, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti	Fällung der Spuren	49
Cu, Fe, Mn, Zn	Fällung der Spuren	57
Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Ti	Fällung der Matrix	58
Ag, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Fällung der Matrix	55

Tab. 3: Literatur-Zusammenstellung: Spurenanreicherung aus Aluminium

Bei dem hier untersuchten Verfahren des partiellen Lösens wurde erwartet, daß aus Aluminium die Elementspuren Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl und Zn aufgrund ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe angereichert werden können. Im folgenden wurde das Verhalten dieser Elemente im Trennprozeß untersucht; einen Teil der Ergebnisse haben wir bereits publiziert [50].

Eigenschaften von amalgamiertem Aluminium

Metallisches Aluminium wird vor allem durch oxidische Oberflächenschichten elektrochemisch sehr stark passiviert. Es wird von Säuren kaum angegriffen und legiert sich nur langsam mit Quecksilber. Werden diese Schichten jedoch abgelöst - etwa durch Behandeln des Aluminiums mit Natronlauge - so reagiert das Metall sehr heftig mit Oxidationsmitteln; mit Quecksilber und mit Quecksilbersalzen werden rasch Amalgame gebildet.

Mit einem Quecksilberfilm überzogenes Aluminium ist ebenfalls frei von passivierenden Oxidschichten; es besitzt daher ein deutlich negativeres Potential als das nicht amalgamierte Metall [59]. In Abb. 3 ist die Änderung des Potentials einer Aluminium-Probe (gemessen gegen Ag/AgCl) bei Zugabe von $HgCl_2$-Lösung aufgetragen.

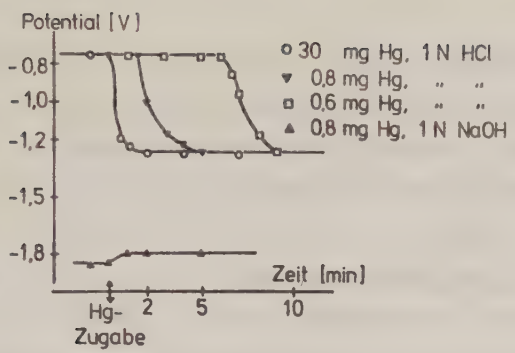

Abb. 3: Potentiale von reinem Aluminium und Aluminium-Amalgam.

In 1 N HCl wird das Potential um etwa 0,5 Volt erniedrigt; die Geschwindigkeit der Änderung hängt nur unwesentlich von der zugesetzten Quecksilber-Menge ab; beeinflußt wird lediglich der Beginn des Potentialabfalls. Ein wesentlich negativerer Wert als in Salzsäure stellt sich für das reine Metall in 1 N Natronlauge ein (Aluminat-Bildung); er steigt hier bei Zugabe von Quecksilber jedoch geringfügig an. Die Potentialerhöhung hängt vermutlich damit zusammen, daß das sich bildende Amalgam während der Beobachtungszeit noch nicht an Aluminium gesättigt war.

Mit ansteigender Salzsäure-Konzentration wird das Potential des amalgamierten Aluminiums positiver [60]. Dies beruht wahrscheinlich auf einer zunehmenden Verarmung des Amalgams, aus dem das Aluminium mit höher konzentrierten Säuren rascher

herausgelöst wird, als es aus dem Inneren der Probe nachdiffundieren kann (s. auch Kap. 3). Die durch Chlorokomplexbildung zu erwartende Potentialerniedrigung wird durch diesen Vorgang überkompensiert.

Untersuchungen zur Anreicherung

Die folgenden Untersuchungen wurden an Aluminium-Band (Stärke 0,5 mm, Breite 30 mm; MERCK Art.-Nr. 1057) durchgeführt, das dicht zu Röllchen aufgewickelt wurde. Daneben diente auch hochreines Aluminium ("Super-Raffinal", Alusuisse, 99,999 % Al) als Probematerial. Die Einwaagen betrugen im allgemeinen 10 g; in Einzelfällen wurden Mengen bis zu 25 g Aluminium eingesetzt.

Zur Herstellung von Eichproben wurden die Edelmetalle Ag, Au und Pd gemeinsam mit Quecksilber durch Acsorbinsäure ausgefällt und als Amalgame dem Aluminium zugesetzt; die anderen Elementspuren wurden unter Kühlen im Wasserbad aus 10 ml 1,5 N HCl auf dem bereits amalgamierten Aluminium zementiert (s. Kap. 4.1.1.). Eine Überprüfung zeigte, daß die eingesetzten Spuren nach 60 min aus der Lösung vollständig entfernt waren.

Durch partielles Lösen der amalgamierten Aluminium-Probe konnten von den untersuchten Spuren lediglich Bi, Cd, Ga,

In, Pb, Sn, Tl und Zn angereichert werden. Elemente wie Au, Co, Cu, Fe, Mn, Ni und Pd wurden dagegen im Löserückstand nicht wiedergefunden. Eine Überprüfung mit "sichtbaren" Mengen (50-500 µg) zeigte, daß alle diese Elemente bereits nach kurzer Zeit aus dem Aluminium-Amalgam entnetzt werden und als feste Partikel von der Proben-Oberfläche abfallen.

Auch die Anreicherung der nicht entnetzten Spurenmetalle ist nicht problemlos: Ausbeute und Reproduzierbarkeit hängen,für die einzelnen Elemente unterschiedlich, von den Lösebedingungen ab. Wegen der niedrigen Potentialwerte wurde zunächst erwartet, daß die meisten Metalle beim Verwenden von Natronlauge oder sehr verdünnter Salzsäure zum Lösen des amalgamierten Aluminiums angereichert werden. Unter diesen Bedingungen gelang eine quantitative Anreicherung jedoch nicht bei allen untersuchten Elementen. So wurden beim Lösen in 25 %iger NaOH Bi, Ga, In und Tl nicht wiedergefunden; die Anreicherung anderer Elemente war nur wenig reproduzierbar. In 1,5 N HCl gingen Bi und Ga verloren. Mit Erhöhung der Salzsäurekonzentration nimmt andererseits die zunächst vollständige Anreicherung von Zn und Pb ab. Abb. 4 zeigt den Einfluß der Säurekonzentration auf die Anreicherungsausbeute der Elemente Bi und Zn.

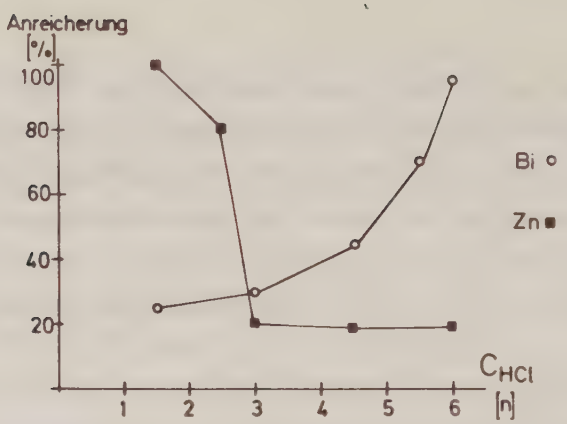

Abb. 4: Einfluß der HCl-Konzentration auf die Anreicherung von ppm-Mengen Bi und Zn durch partielles Lösen von 10 g Al.

Wir deuten den Zink-Verlust in höher konzentrierten Säuren mit dem Ansteigen des Potentials der Probe (s. auch Seite 35), sowie mit der Abnahme des Zink-Potentials durch Chlorokomplexbildung seiner Ionen. Die Verlust von Bi in schwach sauren Lösungen sind vermutlich durch Hydrolyse zu erklären (vgl. Kap. 5).

Das neben den angereicherten Elementspuren im Rückstand verbliebene Aluminium wurde komplexometrisch durch Rücktitration mit Zinksulfat-Maßlösung unter Verwenden von Dithizon als Indikator bestimmt. Danach enthielten die Spurenkonzentrate stets weniger als 30 mg Aluminium, eine Menge, die in 10,0 ml Probelösung die Bestimmung der Spuren durch AAS nicht mehr stört.

Arbeitsvorschrift

Die aus einem Stück bestehende Probe wird zur Entfernung von Oberflächenschichten mit 25 %iger Natronlauge abgeätzt und anschließend in schwach salzsaurer Lösung mit etwa 1 g metallischem Quecksilber versetzt. Das amalgamierte Aluminium wird zur Anreicherung von Cd, In, Pb, Tl und Zn in etwa 100 ml 1,5 N Salzsäure in der Siedehitze, zur Anreicherung von Bi, Cd, Ga, In und Tl in etwa 100 ml 6 N Salzsäure unter Kühlen gelöst, bis ein ungelöster Aluminiumrest an der Form des Rückstandes mit dem Auge gerade noch zu erkennen ist. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand wird chloridfrei gewaschen und in konzentrierter Salpetersäure vollständig aufgelöst. Nach Abrauchen der überschüssigen Salpetersäure wird die Probe mit etwa 50 ml Wasser aufgenommen und zum Entfernen des Quecksilbers mit 5 ml unverdünnter Ameisensäure versetzt. Das Quecksilber fällt in der Siedehitze metallisch als feiner grauer Niederschlag aus, der bei weiterem Erhitzen der Suspension zu kleinen Kugeln zusammenfließt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, eingeengt, auf 10,0 ml aufgefüllt und durch Atomabsorptions-Spektrometrie analysiert. In gleicher Weise wird der Reagenzienblindwert ermittelt.

Analysenergebnisse

Tab. 4 enthält die Analysenergebnisse und statistischen Daten des Verfahren; der Anreicherungsfaktor beträgt etwa 10^3.

Element Me	[ppm]	nach Lösen in 1,5 N HCl: % Me angereichert	nach Lösen in 1,5 N HCl: rel. Standardabweichung (N = 10)	nach Lösen in 6 N HCl: % Me angereichert	nach Lösen in 6 N HCl: rel. Standardabweichung (N = 10)	Nachweisgrenze (N = 25) [ppm]
Bi	10,0	46	0,14	95	0,02	0,7
Cd	2,1	>95	0,05	95	0,03	0,1
Ga	44	48	0,24	>95	0,05	2
In	9,4	95	0,08	>95	0,01	0,9
Pb	2,5	>95	0,04	88	0,16	0,2
Tl	10,0	>95	0,06	>95	0,03	0,5
Zn	6.2	>95	0,06	18	0,42	0,02

Tab. 4: Ausbeuten der Spurenanreicherung und statistische Daten für das vollständige Analysenverfahren.

Um Ausbeuten und Reproduzierbarkeit unter verschiedenen Lösebedingungen vergleichen zu können, sind die Ergebnisse für alle angereicherten Elemente bei Verwenden von 1,5 N HCl sowie von 6 N HCl angegeben. Die Werte für die Nachweisgrenze (3σ-Grenze) wurden bei Einwaagen von 10 g Reinstaluminium ermittelt.

Spuren Sn (Sn ist in der Tabelle nicht mit aufgenommen) können aus 6 N Salzsäure zu etwa 80 % angereichert werden. Für die Behandlung des Löserückstands und die Bestimmung des Zinns ist die in Kap. 4.1.2. gegebene Vorschrift erforderlich.

4.2.2. Spurenanreicherung aus Mangan

Mangan-Metall wird fast ausschließlich in technisch reinen Qualitäten als Legierungsbestandteil und Desoxidationsmittel eingesetzt. Reinst-Mangan (Gehalte zwischen 99,9 und 99,99 % Mn)

wird im Handel nur wenig angeboten. Zur Reinheitskontrolle dieses Materials werden in der Literatur neben spektrographischen Methoden [61, 62] vor allem elektrochemische [63, 64] und radiochemische Verfahren [65] beschrieben. Die Atomabsorptions-Spektrometrie wurde zur Spurenbestimmung in Reinst-Mangan u.W. bisher nicht eingesetzt; Untersuchungen zeigten, daß bereits bei Konzentrationen oberhalb 1 mg Mn/ml Störungen entstehen [9].

Zur Spurenanreicherung aus Mangan und Mangan-Verbindungen sind nur wenige Verfahren bekannt; dies gilt vor allem für die Multi-Element-Anreicherung. Einzelne Elementspuren werden zumeist durch Ionenaustausch-Chromatographie sowie durch Extraktion abgetrennt [66, 67]. Arbeitsvorschriften zur Anreicherung zahlreicher Spurenverunreinigungen aus Mangan und Mangan-Salzen durch Sorption an geeigneten Spurenfängern sind in unserem Laboratorium z.Z. in der Entwicklung.

Eigenschaften von amalgamiertem Mangan

Mangan löst sich nur wenig in Quecksilber: Bei 20 °C beträgt die Löslichkeit etwa 0,002 Gew.-%; sie steigt im Bereich bis 100 °C auf etwa 0,03 Gew.-% an [26, 33]. Zwischen Mangan und Quecksilber wird eine Verbindung der Form Mn_2Hg_5 gebildet, die oberhalb 90 °C in MnHg und Hg zerfällt [26]. Aus dem gesättigten Amalgam wird die Mn-Hg-Verbindung leicht entmischt [68].

Wegen des sehr negativen Normalpotentials von Mangan ($E^{o}_{Mn/Mn^{2+}}$ = 1,05 V) wird das amalgamierte Metall bereits in wässrigen Lösungen langsam unter Wasserstoff-Entwicklung oxidiert [20]. Mit Säuren findet eine heftige Reaktion statt.

Untersuchungen zur Anreicherung

Bei allen Untersuchungen wurde elektrolytisch hergestelltes Mangan-Metall eingesetzt (99,9 % Mn, Riedel-de Haen, Art.-Nr. 13258). Es wurden jeweils 5 g des plättchenförmigen Metalls eingewogen und mit je 1 g Quecksilber amalgamiert. Vorversuche zeigten, daß der größte Teil der Probe auch in Gegenwart verdünnter Säuren unbedeckt bleibt, wenn das Quecksilber als Metall zugesetzt wird; lediglich einige Bruchkanten des Mangans werden benetzt. So behandelte Proben werden beim Löseprozeß bevorzugt an den nicht amalgamierten Stellen aufgelöst; eine Spurenanreicherung wird nicht erzielt. Bei den weiteren Untersuchungen wurde zum Amalgamieren des Probematerials deshalb Quecksilber(II)-nitrat-Lösung zugesetzt, aus der das Quecksilber in Gegenwart des Mangans mit Ameisensäure als fein verteiltes Metall ausgefällt wird. Beim Erwärmen der Suspension sammelt sich das Quecksilber auf dem Mangan an; die Oberfläche der Probe wird vollständig amalgamiert.

Untersucht wurde die Anreicherung der Elemente Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl und Zn. Zur

Herstellung von Eichproben wurden µg-Mengen der Spuren - mit Ausnahme der Edelmetalle - gleichzeitig mit der $Hg(NO_3)_2$-Lösung den Mangan-Einwaagen zugesetzt; während des Amalgamierens wurden die Spuren auf den Proben zementiert. Für Eichproben mit Ag, Au und Pd wurde die $Hg(NO_3)_2$-Menge halbiert: Mit dem einen Teil wurde das Mangan wie beschrieben amalgamiert, der andere Teil wurde getrennt davon in Gegenwart der Edelmetalle reduziert und erst dann mit dem amalgamierten Mangan vereinigt. Als ungeeignet erwies sich die Zementation der Spuren aus schwach saurer Lösung auf bereits amalgamiertem Mangan: Es bildeten sich nach kurzer Zeit Mangan-Hydroxide, die noch in der Lösung vorhandene Anteile der Spuren absorbierten.

Die amalgamierten Proben wurden in ca. 150 ml 5 N HCl in der Kälte so weit gelöst, bis ein kleiner Rest Mangan im Quecksilber gerade noch zu erkennen war; dies entsprach 30...60 mg Mn. Der Löserückstand wurde entsprechend der in Kap. 4.1.1. gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet und analysiert.

Für die Elemente Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd und Tl wurden Anreicherungsausbeuten im Bereich zwischen 80 und 95 % gefunden; Ga, Sn und Zn wurden zu 50 bis 80 % angereichert. Wegen z. T. stark streuender Analysenwerte können die Ergebnisse bisher nur als orientierend angesehen werden. Weitere Untersuchungen über die analytische Verwertbarkeit dieses Verfahrens werden zur Zeit im Zusammenhang mit den oben erwähnten Anreicherungsverfahren zur Mangan-Analyse durchgeführt.

4.2.3. Spurenanreicherung aus Cadmium

Cadmium-Metall hoher Reinheit wird vorwiegend in Bereichen der Elektro- und Reaktortechnik verwendet. Das durch Vakuumdestillation und Zonenschmelzen gewonnene Material enthält metallische Spurenverunreinigungen im Bereich weniger ppm. Die Spurenbestimmung durch AAS wird durch hohe Cadmium-Gehalte in der Probelösung zwar weniger stark gestört als Bestimmungen in Gegenwart von Aluminium oder Mangan (Abb. 5); durch hohe Salzgehalte werden Brenner und Zerstäuber aber sehr leicht verstopft.

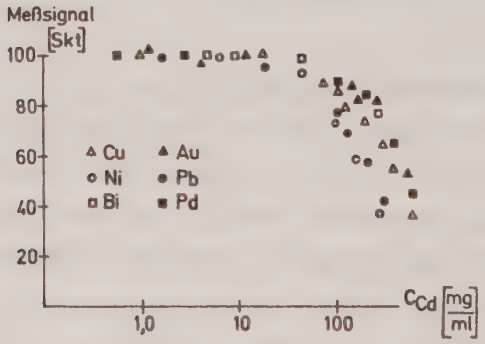

Abb. 5: Einfluß von Cadmium auf die Größe des Absorptionssignals bei der Bestimmung von Bi, Cu, Ni, Pb, Au und Pd durch Atomabsorptions-Spektrometrie (Cu, Ni, Pb je 1 µg/ml; Bi, Au, Pd je 5 µg/ml).

Zur Spurenanreicherung aus Cadmium werden in der Literatur vor allem extraktive Verfahren zur Abtrennung der Matrix oder einer Gruppe von Spuren beschrieben; in einigen Fällen wird auch die Mitfällung der Spuren an geeigneten Spurenfängern angewandt. In Tab. 5 sind einige Trennverfahren zusammengestellt.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Co,Mn,Ni,Zn	elektrolyt. Abscheidung der Matrix	69
Ag,Bi,Cu,Fe,Ni,Pb	Destillation der Matrix	70
Cu,Fe,Ni,Pb,Zn	Extraktion der Matrix	71
Al,Co,Cr,Fe,Mg,Mn,Ni,Ti,Zn	Extraktion der Matrix	72
Al,Bi,Ca,Co,Fe,Ga,In,Mg,Na,Ni, Sb,Sn,Zn	Extraktion der Matrix	73
As,Cu,Fe,Ni,Sb,Sn,Tl	Extraktion der Spuren	74
Al,Fe,Ga,In,Mn,Ni,Pb	Extraktion der Spuren	75
As,Bi,Cr,Cu,Ga,Ge,In,Mo,Pb,Sb, Sn,Te,Ti,V,W,Zn	Mitfällung der Spuren	76
As,Bi,Cr,Ga,Ge,In,Mn,Ni,Pb,Sb, Sn,Te,Ti,V	Mitfällung der Spuren	77
Ag,Bi,Cu,Ga,In,Sn	Mitfällung der Spuren	78
Ag,As,Bi,Cu,Fe,Ge,In,Pb,Sb,Sn, Tl,Zn	Abscheidung der Spuren	79

Tab. 5: Literatur-Zusammenstellung: Spurenanreicherung aus Cadmium.

Bei dem hier untersuchten Verfahren des partiellen Lösens der Matrix wurde das Anreicherungsverhalten der Elementspuren Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd, Sn und Tl überprüft; einen Teil der Ergebnisse haben wir bereits

veröffentlicht [80].

Eigenschaften von amalgamiertem Cadmium

Die Löslichkeit von Cadmium in Quecksilber ist recht gut; bei 20 °C erhält man flüssige Amalgame mit bis zu 5,9 Gew.-% Cd, bei 100 °C solche mit 22 Gew.-% Cd [26, 33].

Cadmium besitzt zwar ein negatives Normalpotential ($E^{\circ}_{Cd/Cd^{2+}}$ = -0,40 V); es zeigt sich aber, daß von Quecksilber bedecktes Reinst-Cadmium im Gegensatz zu nicht amalgamiertem Metall auch in der Siedehitze von konzentrierter Salzsäure kaum angegriffen wird. Diese Reaktionshemmung läßt sich durch Erhöhung der Wasserstoff-Überspannung am amalgamierten Metall erklären [81, 82]. Von oxidierenden Säuren wird Cadmium jedoch schnell aus dem Amalgam herausgelöst; das Potential der Probe hängt dabei stark von der Art der zum Lösen verwendeten Säure ab. In Abb. 6 ist der Potentialverlauf während des Lösens von amalgamiertem Cadmium in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration sowie in Bromwasserstoffsäure dargestellt (80 °C, Bezugselektrode: Thalamid): In HBr stellt sich ein wesentlich negativeres Potential ein.

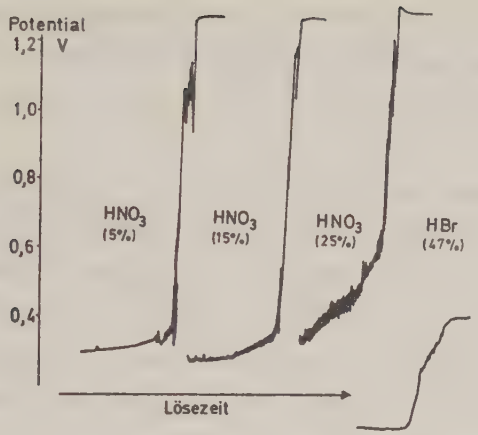

Abb. 6: Potentialverlauf beim Lösen einer Mischung von 500 mg Cd und 500 mg Hg in verschiedenen Säuren (Bezugselektrode: Thalamid).

Beim Lösen von amalgamiertem Cadmium in Salpetersäure werden Stickoxide gebildet, die sich eigenartigerweise jedoch nicht kontinuierlich entwickeln, sondern in raschen periodischen Abständen entstehen. In gleichem Rhythmus sind pulsierende Bewegungen der flüssigen Amalgamphase zu beobachten. Wahrscheinlich ist dies die Folge von Elektrokapillareffekten: Nach Aussage der Diagramme in Abb. 6 erhält man beim Lösen des Cadmium-Amalgams in Salpetersäure einen durch Passivierung verursachten oszillierenden Potentialverlauf. Die Potentialschwankungen sind um so größer, je konzentrierter die Säure gewählt wird. Mit der Änderung des Potentials bzw. der Ladungsdichte ändert sich auch die Oberflächenspannung

und damit die äußere Gestalt des flüssigen Amalgams. Beim Lösen in HBr wird keine Passivität beobachtet; der Potentialverlauf ist ruhig.

Untersuchungen zur Anreicherung

Das Cadmium-Metall wurde in unterschiedlicher Qualität eingesetzt (Cd 99,98 %, Riedel-de Haen, Art.-Nr. 11704; Cd 99,9998 %, Preussag AG Metall, Produkt-Nr. 662). Zu 10 g-Einwaagen wurden 500 mg Quecksilber-Metall gegeben; in schwach saurer Lösung amalgamierte die Probe rasch und vollständig. Zerspantes Material wurde vor dem Amalgamieren zu Tabletten verpreßt (Ø 20 mm, Preßkraft 10 t).

Zum Eichen des Verfahrens wurden die Spuren Ag, Au und Pd zusammen mit dem gesamten Quecksilber als Amalgame der Probe zugesetzt. Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Tl und Sn wurden aus einer 2 N salzsauren Spurenlösung elektrolytisch auf dem amalgamierten Cadmium abgeschieden (Elektrolysezeit 20 min, Abscheidungspannung 5 V, Temperatur 60 ^{o}C). Eine vollständige Zementation der Spuren ohne Anlegen einer äußeren Spannung gelang lediglich bei einem Teil der Elemente; Co, Fe, Ni, In und Tl befanden sich z.B. auch nach mehreren Stunden noch überwiegend in der überstehenden Lösung.

Zum partiellen Lösen des amalgamierten Cadmiums kann Salpetersäure oder Bromwasserstoffsäure verwendet werden. Die Ausbeute der Anreicherung hängt aber für einige Elemente

stark von der Säurekonzentration ab. Abb. 7 zeigt den Einfluß der Konzentration von Salpetersäure auf die Anreicherung der Elementspuren Bi, Cu, Ni und Pb.

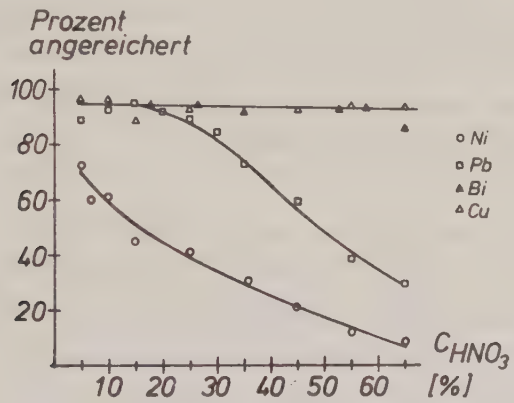

Abb. 7: Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Anreicherung von Bi, Cu, Ni und Pb.

Danach werden Nickelspuren nur beim Verwenden sehr verdünnter Säure angereichert; bei Konzentrationen oberhalb von 20 % HNO_3 nimmt auch die Anreicherungsausbeute für Bleispuren ab. Lediglich die Edelmetalle sowie Spuren Bi und Cu werden auch beim Verwenden sehr konzentrierter Salpetersäure quantitativ im Löserückstand wiedergefunden. Die Elementspuren Co, Fe, In, Sn und Tl gehen dagegen vollständig schon beim Lösen der Probe in verdünnter Salpetersäure verloren (s.Kap. 2.).

Erfolgreicher verläuft die Anreicherung beim Lösen der Probe in Bromwasserstoffsäure: Mit 40-%iger HBr werden die Elementspuren Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd und Sn mit Ausbeuten > 95 % angereichert; lediglich Tl geht verloren. 10 g Probematerial lösen sich unter diesen Bedingungen in 3...5 Stunden; die Lösezeit hängt dabei sehr stark von der Reinheit des eingesetzten Cadmiums ab. Auch das Lösen in 5-%iger HNO_3 dauert etwa 4 Stunden.

Die Säurekonzentration muß beim partiellen Lösen stets so groß sein, daß ständig Cadmium aus dem Amalgam herausgelöst wird. Verlangsamt sich der Löseprozeß mit zunehmendem Verbrauch der Säure, so kann die Cadmium-Konzentration im Amalgam beträchtlich ansteigen; das Amalgam nimmt an der Oberfläche der Probe eine stumpf-graue Farbe an und wird fest. Da dieses erstarrte Amalgam zusammen mit den darin bereits angereicherten Spuren von der Oberfläche des Cadmiums leicht abblättern kann, muß die verbrauchte Säure sofort erneuert werden, wenn das Amalgam das Aussehen des reinen Quecksilbers verliert. Der Löseprozeß wurde beendet, wenn der Rückstand noch 25...100 mg Cd enthielt. Einen noch ausreichenden Cadmium-Gehalt kann man leicht am Aussehen des Löserückstandes nach dem Erkalten erkennen: Er muß zu einem festen grauen Metallkorn erstarren. Der Rückstand wurde entsprechend der in Kap. 4.1.1. angegebenen allgemeinen Vorschrift weiter verarbeitet und analysiert.

Arbeitsvorschrift

Das eingewogene Cadmium (5-20 g) wird mit 100 ml 5-%iger Salpetersäure bzw. 100 ml 40-%iger Bromwasserstoffsäure* sowie mit 500 mg Quecksilber versetzt. Nach vollständigem Amalgamieren wird die Probe unter Erwärmen auf der Heizplatte so weit gelöst, bis der Rückstand noch 25-100 mg Cd enthält. Der Löseprozeß wird unterbrochen, der Rückstand wird mit Wasser abgespült und anschließend in 5 ml 65-%iger Salpetersäure vollständig aufgelöst. Nach Abrauchen der überschüssigen Salpetersäure werden die Salze mit etwa 50 ml Wasser aufgenommen und zum Abtrennen des Quecksilbers sowie der Edelmetallspuren mit 2 g Ascorbinsäure versetzt. Das Quecksilber fällt in der Siedehitze als fein verteilter Niederschlag aus; bei weiterem Erwärmen fließt es zu kleinen Tröpfchen zusammen. Wenn Silber nicht bestimmt werden muß, sollte das Quecksilber mit 5 ml unverdünnter Ameisensäure anstelle der meist stärker verunreinigten Ascorbinsäure reduziert werden. Die überstehende Lösung wird durch Dekantieren vom Quecksilber getrennt und auf ein definiertes Volumen gebracht; Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni und Pb werden in dieser Lösung durch AAS bestimmt. Zur Bestimmung der Edelmetalle wird das abgetrennte Quecksilber in 3 ml 65-%iger HNO_3 gelöst; die Lösung wird nach Zugabe von 3 ml 37-%iger HCl bis fast zur Trockne eingeengt. Der Kristallbrei wird mit je 1 ml konzentrierter HCl und HNO_3 aufgenommen und mit Wasser auf 10,0 ml verdünnt. Spuren Ag, Au und Pd werden in dieser Lösung durch AAS bestimmt (weitere Einzelheiten siehe auch Kap. 4.1.1.).

---

*Zur Auswahl der Säure siehe 'Untersuchungen zur Anreicherung'

Analysenergebnisse

Tab. 6 enthält die Analysenergebnisse und die statistischen Daten des Verfahrens. Die Werte für die Nachweisgrenze (3σ-Grenze) wurden bei Einwaagen von 10 g Reinst-Cadmium aus den Streuungen des Untergrundes ermittelt. Der Anreicherungsfaktor beträgt etwa 10^2.

Elementspur Me	[ppm]	nach Lösen in HNO_3 % Me angereichert	rel.Standard-abweichung (N = 10)	nach Lösen in HBr % Me angereichert	rel.Standard-abweichung (N = 10)	Nachweis-grenze [ppm]
Ag	6,3	> 95	0,023	> 95	0,029	0,04
Au	5,0	> 95	0,021	> 95	0,055	0,2
Bi	5,0	> 95	0,023	> 95	0,048	0,2
Co	2,0	< 5	-	> 95	0,038	0,1
Cu	6,6	> 95	0,049	> 95	0,031	0,03
Fe	2,3	< 5	-	> 95	0,037	0,1
In	5,0	< 5	-	> 95	0,072	0,3
Ni	1,0	~ 60	0,12	> 95	0,029	0,1
Pb	25	> 95	0,018	> 95	0,061	0,2
Pd	5,0	> 95	0,46	> 95	0,037	0,2
Sn	4,0	< 5	-	> 95	-	

Tab. 6: Ausbeuten der Spurenanreicherung und statistische Daten für das vollständige Analysenverfahren.

4.2.4. Spurenanreicherung aus Indium

Indium hoher Reinheit erlangte erst mit der Entwicklung der Halbleitertechnik eine größere wirtschaftliche Bedeutung; heute werden Qualitäten mit Gehalten > 99,9999 % In im Handel angeboten. Zur Herstellung elektronischer Bauelemente werden neben dem Metall vor allem Verbindungen wie InAs, InP und InSb eingesetzt [83]. Die Reinheit des Metalls wird fast ausschließlich durch spektroskopische Methoden kontrolliert [84, 85, 86]; in einzelnen Fällen werden Spurenverunreinigungen auch polarographisch [87, 88] oder photometrisch [89, 90] bestimmt. Um das Nachweisvermögen zu verbessern und um Störungen zu eliminieren, werden bei nahezu allen Verfahren Spuren und Matrix vor der eigentlichen Bestimmung voneinander getrennt. Besonders bewährt hat sich dafür die extraktive Abtrennung der Matrix aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit Diisopropyläther;bei einigen Analysenverfahren werden aber auch die Spuren durch Extraktion oder Mitfällung an geeigneten Spurenfängern angereichert. Tab. 7 enthält eine Literaturübersicht über Verfahren zur Spurenanreicherung aus Reinst-Indium.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Ag, Al, Au, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ni, Mn, Pb, Sb, Sn, Te	Destillation der Matrix	84
Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	Extraktion der Matrix	85
Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn	Extraktion der Matrix	89
Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Tl	Extraktion der Matrix	91
Bi, Cd, Cu, Pb	Extraktion der Matrix	87
Cd, Cu, Pb, Tl	Extraktion der Matrix	92
Ag, Al, Bi, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Extraktion der Matrix	93
Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, Mg, Pb, Zn	Extraktion der Matrix	94
Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Eu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Sc, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zr	Extraktion der Matrix	86
Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Tl, Zn	Extraktion der Matrix oder der Spuren	88
Au, Fe, Ga, Mo, Tl	Extraktion der Spuren	95
As, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Sn, Si, Ti, Tl, Zn	Extraktion oder Mitfällung der Spuren	90
Au, Bi, Cd, Fe, Hf, Hg, Mo, Nb, Pd, Sb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr	Mitfällung der Spuren	86

Tab. 7: Literatur-Zusammenstellung:
Spurenanreicherung aus Indium.

Über den Einfluß von Indium auf die Spurenbestimmung durch AAS

Durch hohe Indium-Konzentrationen werden die Absorptionssignale von Spuren anderer Elemente in der Flamme erniedrigt; beispielsweise nimmt die Signalhöhe für Cu in Gegenwart von 10 mg In/ml um 4 %, bei 30 g In/ml sogar um 20 % ab. Das in Kap. 4.1.2. beschriebene Korrekturverfahren, bei dem Fehler dieser Art durch Angleichen der Matrixkonzentration in Probe- und Eichlösung unter Verwendung eines Untergrund-Kompensators eliminiert werden, ist beim Indium nicht für den gesamten Wellenlängenbereich anwendbar. Bei einigen Elementen erhält man systematische Fehler, die nicht ohne weiteres korrigierbar sind: So können bei der Bestimmung von Spuren Au bei 267,59 nm Signale entstehen, die in Gegenwart großer Mengen $InCl_3$ negativ sind, wenn bei der Messung ein Untergrundkompensator verwendet wird. Dies bedeutet, daß die Strahlung der Wasserstofflampe stärker absorbiert wird als die der elementspezifischen Hohlkathodenlampe. Nähere Untersuchungen zeigten, daß in Gegenwart von $InCl_3$ eine erhöhte Untergrund-Absorption im Bereich von 260-275 nm mit einem Maximum bei 267,5 nm entsteht. In Abb. 8 sind die Spektren der Untergrundabsorption verschiedener Indium-Verbindungen in der Luft-Acetylen-Flamme zusammengestellt.

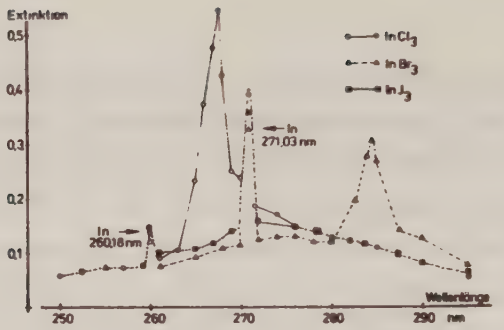

Abb. 8: Untergrundabsorption verschiedener Indiumverbindungen
(Atomabsorptions-Spektrometer VARIAN Mod. A 1000, spektrale Bandbreite 0,2 nm, H_2-Lampe, Luft-Acetylen-Flamme, In-Konzentration jeweils 10 mg/ml).

$InBr_3$ bewirkt danach eine ähnliche verstärkte Absorption im Bereich 280-290 nm mit einem Maximum bei 284,6 nm. Da InJ_3 und $In(NO_3)_3$ diesen Effekt nicht liefern, kann man annehmen, daß die Untergrundabsorption nicht durch die Atome, sondern durch Verbindungen des Indiums verursacht wird. Es handelt sich hier wahrscheinlich um InCl und InBr, von denen bereits früher bei diesen Wellenlängen Absorptionsbanden beschrieben worden sind [96]. Untersuchungen an $InCl_3$ bei hoher spektraler Auflösung und photographischer Strahlungsmessung (Ebert-Spektrograph, $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} > 100\,000$, entsprechend einer spektralen Bandbreite < 0,0026 nm) zeigten, daß der Untergrund durch ein Elektronenanregungs-Spektrum verursacht wird. Dieses Spektrum ist fein strukturiert; die Breite der Linien ist von etwa gleicher Größenordnung wie die Breite der von der

Hohlkathodenlampe emittierten Resonanzlinie (Abb. 9).

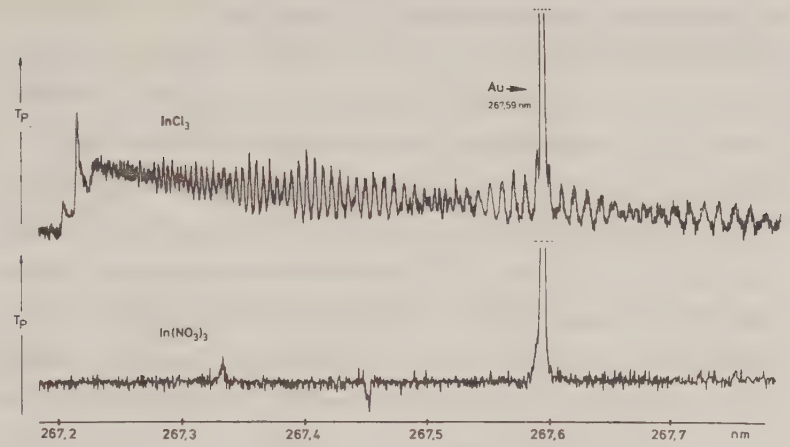

Abb. 9: Flammenuntergrund von $InCl_3$ und $In(NO_3)_3$ bei hoher spektraler Auflösung (Ebert-Spektrograph $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} > 100\,000$).

Anhand dieses Spektrums kann der systematische Fehler bei der Untergrundkorrektur leicht erklärt werden: Die Messungen mit einer elementspezifischen Hohlkathodenlampe erfassen immer nur den Untergrund unter der Resonanzlinie; wegen der relativ großen spektralen Bandbreite des Monochromators wird mit einem Kontinuumstrahler dagegen auch der Untergrund in der Umgebung der Analysenlinie erfaßt. Wie Abb. 9 zeigt, fällt die Au-Linie bei 267,59 nm nicht mit einer Linie des Untergrundes zusammen; die Messungen mit der Wasserstofflampe müssen daher einen zu großen Wert für die Untergrundkorrektur ergeben.

Eigenschaften von amalgamiertem Indium

Indium gehört zu den Metallen, die sich sehr gut in Quecksilber lösen; flüssige Amalgame enthalten bei 20 °C bis zu 57 Gew.-%, bei 100 °C sogar bis zu 77 Gew.-% In [26, 33]. Für In und Hg werden 3 intermetallische Verbindungen beschrieben: Ein nur unterhalb von -14,4 °C beständiges $InHg_6$ sowie $InHg_3$ und InHg [97]. Mit Halogenwasserstoffsäuren wird Indium sehr leicht aus dem Amalgam herausgelöst; mit verdünnter HNO_3 findet dagegen eine nur langsame Reaktion statt. Ebenso wie amalgamiertes Cadmium (Kap. 4.2.3.) wird mit Quecksilber überzogenes Indium in HNO_3 passiviert; dies zeigt auch der Potentialverlauf beim Lösen solcher Proben (Abb. 10).

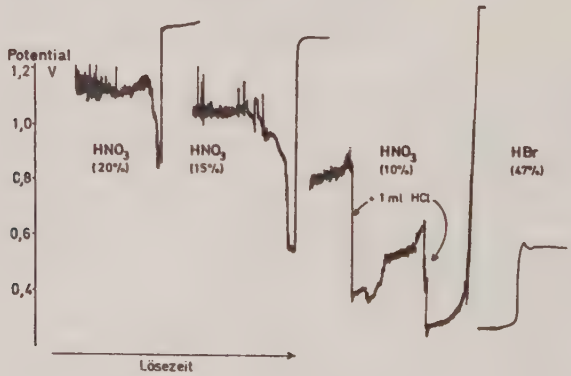

Abb. 10: Potentialverlauf beim Lösen von amalgamiertem Indium in verschiedenen Säuren (Bezugselektrode: Thalamid).

Insgesamt mißt man in HNO_3 für das Potential der sich lösenden Proben wesentlich positivere Werte als in HBr, wobei Größe und Schwankungen des Potentials mit steigender HNO_3-Konzentration zunehmen. Durch Zugabe von wenig HCl kann die Passivierung in HNO_3 beseitigt werden: Das Potential springt auf einen niedrigeren Wert, die Probe löst sich rasch auf. Da jedoch die zugesetzte Salzsäure zur Komplexierung der Indium-Ionen verbraucht wird, steigt das Potential nach kurzer Zeit wieder an. Eigenartig ist die starke Erniedrigung des Potentials in salpetersaurer Lösung, unmittelbar bevor letzte Indium-Anteile aus dem Amalgam herausgelöst werden und das Potential auf den Wert des reinen Quecksilbers springt. Die Passivierung wird offensichtlich mit zunehmender Verdünnung des Amalgams herabgesetzt.

Untersuchung zur Anreicherung

Für die Untersuchungen wurde Indium in 5 g-Einwaagen eingesetzt (PREUSSAG AG Metall, Prod.-Nr. 676; 99,9995 % In). Zum Amalgamieren der Proben wurden jeweils 100 mg Quecksilbermetall verwendet, mit dem sich die Oberfläche der Indium-Probe in schwach saurer Lösung rasch und vollständig überzog. Die Quecksilbermenge wurde relativ gering gewählt, da bei Proben mit höheren Hg-Anteilen der Endpunkt des partiellen Lösens nur noch schlecht mit dem Auge abzuschätzen ist. Ursache dafür ist die gute Löslichkeit von In in Hg, wodurch homogene flüssige Amalgame auch schon mit großen Indium-Gehalten entstehen.

Untersucht wurde das Anreicherungsverhalten von Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd und Sn. Zur Herstellung von Eichproben wurden die Edelmetalle Ag, Au und Pd als Amalgame gemeinsam mit dem gesamten Quecksilber den Indium-Einwaagen zugesetzt; die übrigen Elementspuren wurden elektrolytisch aus einer 1 N salzsauren Spurenlösung auf dem amalgamierten Indium abgeschieden (Abscheidungsspannung 3 V, Elektrolysezeit 20 min, Temperatur 80 °C). Bei der Elektrolyse aus HNO_3- oder H_2SO_4-Lösungen gehen Bi, Cu, Ni und Pb nur teilweise in das Amalgam. Wird keine äußere Spannung angelegt, so bleiben diese Spuren auch beim Verwenden von Salzsäure als Elektrolyt fast vollständig in der Lösung zurück.

Zum partiellen Lösen der Probe wurden in mehreren Versuchsreihen Salpetersäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure unterschiedlicher Konzentrationen eingesetzt. Dabei zeigte es sich, daß beim Verwenden von HNO_3 Ag, Bi, Cu und Pb zu nur geringen Anteilen im Löserückstand wiedergefunden werden; zu erklären ist dies durch das sehr positive Potential des amalgamierten Indiums in dieser Säure (s. Abb. 10). Beim Lösen der Probe in HCl konnten zwar Ag und Cu quantitativ angereichert werden, Bi und Pb gingen jedoch verloren. Die besten Anreicherungsergebnisse wurden mit konzentrierter HBr (63 %-ig) erhalten: Die Anreicherungsausbeuten der untersuchten Elementspuren lagen damit in nahezu allen

Fällen oberhalb 95 %; mit 20-%iger HBr erreichten die Ausbeuten für Spuren Co und Fe nur 80 %. Mit verdünnter HBr wird außerdem der Löseprozeß unnötig verlangsamt: Zum Lösen von 5 g In werden mit 20-%iger HBr 4-5 Std. benötigt, mit 63-%iger HBr nur etwa 1 Std.

Problematisch ist es, den richtigen Zeitpunkt zum Abbrechen des partiellen Lösens zu finden: Befindet sich mehr als 100 mg Indium im Rückstand, so treten Störungen bei der Spurenbestimmung auf; bei weniger als 10 mg In geht bereits ein Teil der Spuren bei der Anreicherung verloren. In diesem Falle werden neben den Edelmetallen Au und Pd lediglich die in Quecksilber wenig löslichen Metalle Co, Fe und Ni quantitativ wiedergefunden. Eine Erklärung liefert die bei den Eisenmetallen beobachtete Potentialhysterese: Für die anodische Oxidation und Auflösung aus Quecksilber ist eine wesentlich höhere Spannung erforderlich als für die kathodische Abscheidung dieser Metalle [26, 33].

Arbeitsvorschrift

Die eingewogene Probe - 5 g Indium - wird mit 100 mg Quecksilber versetzt; nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche wird die Probe in 50 ml 63-%iger HBr in der Kälte oder in 50 ml 47-%iger HBr unter schwachem Erwärmen so weit gelöst, bis das Quecksilber noch etwa 50 mg Indium enthält; diese Menge Indium im Quecksilber kann am besten durch visuellen Vergleich mit einer entsprechend hergestellten

In-Hg-Mischung abgeschätzt werden. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand wird gewaschen und in 5 ml 65-%iger HNO_3 vollständig aufgelöst. Nach Abrauchen der überschüssigen Salpetersäure werden 50 ml Wasser sowie 2 g Ascorbinsäure hinzugegeben. Das Quecksilber fällt gemeinsam mit den angereicherten Spuren Ag, Au und Pd als feinverteilter metallischer Niederschlag aus, der beim Erhitzen der Suspension zu kleinen Kugeln zusammenfließt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, eingeengt und mit Wasser auf 10,0 ml aufgefüllt. In dieser Lösung werden Bi, Co, Cu, Fe, Ni und Pb durch AAS bestimmt. Für die Bestimmung der Edelmetallspuren wird das Quecksilber in 3 ml 65-%iger HNO_3 aufgelöst und nach Zugabe von 3 ml 37-%iger HCl bis fast zur Trockne eingeengt. Der Kristallbrei wird mit je 1 ml konzentrierter HCl und HNO_3 aufgenommen, die Lösung wird mit Wasser auf 10,0 ml aufgefüllt und durch AAS analysiert.

Auf die Abtrennung des Quecksilbers kann auch verzichtet werden; alle Spuren werden dann aus einer einzigen Lösung bestimmt. Um die Bildung von Quecksilber-Acetylid im Zerstäuber-Brenner-System zu vermeiden, muß allerdings anstelle der Acetylen-Luft-Flamme die weniger nachweisstarke Wasserstoff-Luft-Flamme verwendet werden. Dementsprechend ist es erforderlich, zur Eichung zugesetzte Spurenmengen der geringeren Empfindlichkeit anzupassen.

Analysenergebnisse

Analysenergebnisse und statistische Daten für das Verfahren ohne Quecksilberabtrennung sind in Tab. 8 enthalten; die Werte für die Nachweisgrenze (3σ-Grenze) wurden aus den Streuungen des Untergrundes ermittelt.

Elementspur Me	[ppm]	% Me angereichert	rel. Standard-abweichung (N=10)	Nachweis-grenze [ppm]
Ag	0,44	88	0,093	0,07
Au	1,0	87	0,098	0,3
Bi	3,1	94	0,081	0,4
Co	1,3	90	0,043	0,2
Cu	1,2	93	0,027	0,06
Fe	5,2	94	0,034	0,2
Ni	1,6	95	0,058	0,2
Pd	1,0	95	0,038	0,4

Tab. 8: Ausbeuten der Spurenanreicherung und statistische Daten für das vollständige Analysenverfahren.

Wegen der zum Zeitpunkt dieser Arbeit im gleichen Laboratorium durchgeführten Untersuchungen an Bleimaterialien wurden bei der Anreicherung von Spuren Pb vielfach zu hohe und stark streuende Meßwerte erhalten. Eine Überprüfung der Anreicherung mit Zusätzen bis zu 250 µg Pb zeigte jedoch, daß auch dieses Element quantitativ wiedergefunden wird. Das in Tab. 8

ebenfalls nicht aufgeführte Sn wird zu etwa 95 % angereichert; für die Bestimmung von Sn muß der Löserückstand nach der in Kap. 4.1.2. angegebenen besonderen Vorschrift verarbeitet werden.

4.2.5. Spurenanreicherung aus Thallium

Thallium wird fast ausschließlich in technisch reiner Form zur Herstellung von Legierungen benötigt. In hochreinen Qualitäten hat es in geringem Umfang lediglich für elektronische Bauelemente Bedeutung erlangt; es wird z.B. als Tl_2S in Photohalbleitern [107, 98] verwendet.

Spurenverunreinigungen in Thallium werden hauptsächlich durch Emissions-Spektralanalyse bestimmt [99, 100, 101]; außerdem werden die Polarographie [102], die Aktivierungsanalyse mit Neutronen [103, 104] sowie die Atomabsorptions-Spektrometrie [105] eingesetzt. Zur Trennung von Spuren und Matrix haben sich vor allem Extraktionsverfahren bewährt; Tab. 9 enthält eine Literaturübersicht über Methoden zur Spurenanreicherung aus Thallium.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Ni, Pb, Sb, Sn, Te	Destillation der Matrix	100
As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Se, Te	Extraktion der Matrix	106
Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Te, Zn	Extraktion der Matrix	101
Al, Bi, Cd, Ce, Co, Fe, Ga, In, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Th, U, Zn	Ausfällung der Matrix, Extraktion der Spuren	99
As, Co, Cu, Fe, Ga, In, Sb, Sn, Te, Zn	Extraktion der Spuren	103
Cd, Pb, Zn	Mitfällung der Spuren	102
Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb	Fällung der Spuren	105

Tab. 9: Literatur-Zusammenstellung:
Spurenanreicherung aus Thallium.

Eigenschaften von amalgamiertem Thallium

Thallium ist in Quecksilber gut löslich; flüssige Amalgame enthalten bei 20 °C bis zu 42 Gew.-%, bei 100 °C bis zu 56 Gew.-% Tl [33]. Beide Metalle bilden die Verbindung Tl_2Hg_5, die jedoch nur bei Temperaturen unter 15 °C stabil ist [97]. Wichtig ist die Amalgamierung für die Aufreinigung von Thallium: Durch wiederholte Elektrolyse erhält man aus

dem Amalgam ein Metall, dessen Verunreinigungen an Ag, Cd, Cu, In, Mg, Pb, Sn und Zn unter 10^{-4} % liegen [108].

Durch verdünnte Salpetersäure wird Thallium sehr rasch aus seinem Amalgam herausgelöst; eine Passivierung der Probe wie bei Cadmium oder Indium ist nicht festzustellen. Das Potential des mit Quecksilber überzogenen Thalliums ist in dieser Säure wesentlich niedriger als das des Indiums, obwohl beide Elemente ein annähernd gleiches Normalpotential besitzen; außerdem schwankt das Potential der Probe beim Lösen des Thalliums nur unwesentlich (Abb. 11; vgl. Abb. 10).

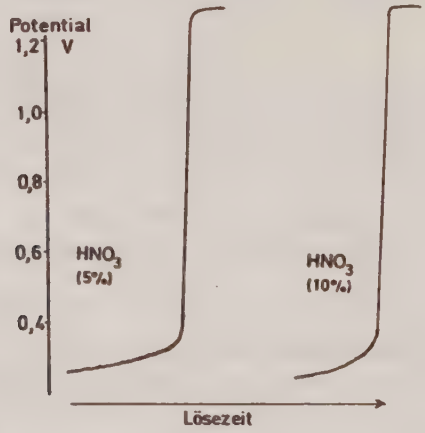

Abb. 11: Potentialverlauf beim Lösen von amalgamiertem Thallium in Salpetersäure (Bezugselektrode: Thalamid).

Von verdünnter H_2SO_4 wird amalgamiertes Thallium kaum angegriffen. Auch in Halogenwasserstoffsäuren löst sich die Probe nur schlecht auf; an der Oberfläche des Amalgams entsteht dabei ein grauer, schwammiger Belag, der leicht abfällt.

Untersuchungen zur Anreicherung

Die Untersuchungen wurden an Thallium-Einwaagen mit je 5 g durchgeführt (99,999 % Tl; PREUSSAG AG Metall), denen zum Amalgamieren jeweils 500 mg Quecksilber zugesetzt wurden. Überprüft wurde die Anreicherung der Elementspuren Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd und Sn.

Zur Herstellung von Eichproben wurden die Edelmetalle Ag, Au und Pd gemeinsam mit dem gesamten Quecksilber der Metallprobe zugesetzt; die übrigen Elementspuren wurden elektrolytisch auf dem amalgamierten Thallium abgeschieden (Abscheidungsspannung 4 V, Elektrolysezeit 30 min, Temperatur 60 °C, 2 N HCl). Salpetersäure ist als Elektrolyt ungeeignet, da ein vermutlich aus Thalliumoxid bestehender schwarzer Niederschlag in großen Mengen an der Anode abgeschieden wird.

Die amalgamierten Proben wurden in 5-%iger HNO_3 unter leichtem Erwärmen so weit gelöst, bis noch 100-500 mg Tl im Rückstand enthalten waren. Der Löserückstand wurde nach

der in Kap. 4.1.1. angegebenen allgemeinen Vorschrift weiter verarbeitet; auf eine Abtrennung des Quecksilbers vor der Bestimmung wurde verzichtet. Als Anreicherungsausbeuten wurden für die Elementspuren Ag, Au, Bi, Cu, Pb und Pd Werte um 95 %, für Co, Fe und Ni Werte zwischen 50 und 80 % ermittelt. Bei der Bestimmung von Spuren Zinn entstanden Schwierigkeiten durch das noch im Löserückstand vorhandene Thallium: Beim Versuch der extraktiven Trennung aus jodidhaltiger Lösung fiel Thallium-(I)-jodid aus. Durch unreproduzierbares Mitreißen der Zinn-Spuren durch den Niederschlag konnten nur stark streuende Analysenwerte erhalten werden. Auf die Erstellung einer vollständigen Arbeitsvorschrift zur Spurenanreicherung aus Thallium durch partielles Lösen der Matrix wurde verzichtet, da in unserem Laboratorium parallel zu dieser Arbeit ein einfacher zu handhabendes Analysenverfahren entwickelt wurde [105].

4.2.6. Spurenanreicherung aus Zinn

Hochreines Zinn hat bis heute keine größere wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Im Handel wird das Metall im allgemeinen in Qualitäten mit Gehalten bis zu 99,99 % Sn angeboten; es wird fast ausschließlich für den Oberflächenschutz (Weißblech) oder als Legierungspartner in Lagermetallen bzw. in niedrig schmelzenden Loten verwendet.

In reinem Zinn enthaltene Elementspuren werden nur in Ausnahmen ohne Voranreicherung durch spektroskopische [109, 110] oder elektrochemische [111] Methoden bestimmt; in den meisten Fällen werden Spuren und Matrix vor der Messung voneinander getrennt. In Tab. 10 sind in der Literatur beschriebene Trenn- und Anreicherungsverfahren zusammengestellt.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Ag, As, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, La, Na, Ni, Sb, Sc, Se, W, Zn	Destillation der Matrix	112
Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Destillation der Matrix	113
Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb	Ionenaustausch	114
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn	Fällung der Spuren	115

Tab. 10: Literatur-Zusammenstellung: Spurenanreicherung aus Zinn.

Die Bestimmung von Elementspuren durch Flammen-AAS wird durch Zinn zwar erst bei Konzentrationen oberhalb von 75 mg/ml Sn in der Meßlösung gestört; für die Untersuchung von reinen Materialien ist es zur Erhöhung des Nachweisvermögens jedoch erforderlich, die Matrix vor der Bestimmung abzutrennen. Durch partielles Lösen von amalgamiertem Zinn sollten aufgrund ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe die Elementspuren Ag, Au, Bi, Cu und Pd angereichert werden können.

Eigenschaften von amalgamiertem Zinn

Die Löslichkeit von Zinn in Quecksilber hängt stark von der Temperatur ab; bei 20 °C beträgt sie 0,6 Gew.-%, bei 100 °C etwa 20 Gew.-% [33]. Als intermetallische Verbindungen werden in der Literatur $HgSn_{12}$ und ein unter -35,2 °C beständiges $HgSn_4$ (auch als $HgSn_3$ angegeben) beschrieben [116]. Zinn wird sehr leicht amalgamiert; in schwach salzsaurer Lösung überzieht sich die Oberfläche des Metalls rasch und vollständig mit Quecksilber. Die amalgamierte Probe ist gegenüber reinem Zinn elektrochemisch edler; sie wird von Halogenwasserstoffsäuren z.B. nur dann angegriffen, wenn gleichzeitig Oxidationsmittel zugegen sind. Besonders gut kann das Metall durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure, der etwas Brom zugesetzt wurde, aus dem Amalgam herausgelöst werden: 10 g Zinn lösen sich in etwa 2-3 Stunden auf.

Untersuchungen zur Anreicherung

Für die Untersuchungen wurde gekörntes Zinn in 10 g-Einwaagen eingesetzt (MERCK, Art.-Nr. 7806). Die Proben wurden durch Zugabe von jeweils 1 g Quecksilbermetall in Gegenwart verdünnter Salzsäure vollständig an der Oberfläche amalgamiert; durch die flüssige Amalgamphase werden die Zinn-Körner beim Lösen zusammengehalten.

Zur Herstellung von Eichproben wurden die Edelmetalle Ag, Au und Pd als Amalgame gemeinsam mit dem gesamten Quecksilber

den Zinn-Einwaagen zugesetzt; Bi und Cu wurden im Verlaufe von etwa 15 Stunden aus 5 ml schwach salzsaurer Spurenlösung auf dem amalgamierten Zinn zementiert.

Die Proben wurden in Mischungen von konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Brom gelöst. Zu Beginn läuft die Reaktion bereits in der Kälte sehr heftig ab; mit zunehmendem Brom-Verbrauch muß jedoch leicht erwärmt werden. Der Löseprozeß wurde beendet, wenn der Rückstand noch 100-500 mg Sn enthielt. Mit Zinn in diesen Mengen treten Störungen bei der Spurenbestimmung nicht mehr auf. Eine weitergehende Auflösung der Proben kann zu Spurenverlusten führen: Einzelne Messungen zeigten, daß in einem Rückstand mit 37 mg Sn die Elemente Ag und Bi noch quantitativ angereichert sind, daß mit 16 mg Sn aber bereits merkliche Verluste auftreten; entsprechend springt auch das Potential der Probe in diesem Bereich auf den Wert des reinen Quecksilbers. Mit sehr niedrigen Sn-Gehalten werden lediglich Au und Pd noch vollständig wiedergefunden, während Cu auch schon bei Gehalten oberhalb von 37 mg Sn zum Teil verloren geht.

Da beim Lösen des Rückstands in Königswasser Zinn(IV)-oxid ausfällt, konnte nicht nach der in Kap. 4.1.1. angegebenen allgemeinen Vorschrift weiter gearbeitet werden. Um die Bildung von Zinnstein zu vermeiden, wurde das Zinn als Fluorokomplex in Lösung gehalten. Der Rückstand wurde dazu in einer Mischung aus HNO_3 und HF gelöst und ohne Abtrennung

des Quecksilbers durch AAS analysiert.

Arbeitsvorschrift

Das eingewogene Metall (10 g Sn) wird in Gegenwart verdünnter Salzsäure mit etwa 1 g Quecksilbermetall versetzt. Sobald die Oberfläche vollständig amalgamiert ist, wird die Probe in einer Mischung aus 40 ml 47-%iger Bromwasserstoffsäure und 2 ml Brom so weit gelöst, bis der Rückstand noch 100-500 mg Sn enthält. Die überstehende Lösung wird dekantiert; der Löserückstand wird in einen Becher aus Teflon gegeben und nach Zugabe von 4 ml 65-%iger HNO_3 sowie 2 ml 40-%iger HF unter leichtem Erwärmen vollständig aufgelöst. Die klare Lösung wird auf etwa 1 ml eingeengt, mit 4 ml 37-%iger HCl versetzt und nun bis fast zur Trockne gebracht. Der Kristallbrei wird mit 2 ml 37-%iger HCl aufgenommen; nach dem Verdünnen mit Wasser auf 10,0 ml werden aus dieser Lösung die angereicherten Elementspuren Ag, Au, Bi, Cu und Pd durch AAS unter Verwenden der Wasserstoff-Luft-Flamme bestimmt.

Analysenergebnisse

Ergebnisse und statistische Daten des vollständigen Analysenverfahrens sind in Tabelle 11 enthalten; die Werte für die Nachweisgrenze (3σ-Grenze) wurden aus 25 Analysen von Reinstzinn ermittelt.

Elementspur Me	[ppm]	% Me angereichert	rel. Standard-abweichung (N=10)	Nachweis-grenze [ppm]
Ag	1,2	95	0,040	0,03
Au	5,0	93	0,063	1
Bi	5,0	90	0,050	1
Cu	5,5	75	0,12	0,2
Pd	5,0	90	0,039	0,6

Tab. 11: Ausbeuten der Spurenanreicherung und statistische Daten für das vollständige Analysenverfahren.

4.2.7. Spurenanreicherung aus Blei

Blei ist ein wichtiges Gebrauchsmetall, das vor allem in technischen Qualitäten hergestellt wird. Reinstes Blei wird in nur geringem Umfang benötigt; beispielsweise verwendet man die aus solchem Material hergestellten Verbindungen PbS, PbSe oder PbTe in IR-empfindlichen Strahlungsempfängern [83]. Die besondere Bedeutung von reinem Blei in der Edelmetallanalytik wird in dieser Arbeit an anderer Stelle behandelt (s.S. 82).

Für die direkte Bestimmung metallischer Spurenverunreinigungen in Blei sind in der Literatur nur wenige Methoden beschrieben worden; man benutzt dazu fast ausschließlich

die Emissions-Spektralanalyse [117, 118]. Bei den meisten Analysenverfahren werden Spuren und Matrix vor der Messung voneinander getrennt, um die durch Blei verursachten vielfältigen Störmöglichkeiten auszuschalten. Vielfach wird die Matrix dazu ausgefällt, und zwar bevorzugt als $PbCl_2$, $PbSO_4$ oder $Pb(NO_3)_2$, da Spuren von diesen Niederschlägen nur geringfügig mitgerissen werden. In anderen Arbeiten wird vorgeschlagen, die Spuren durch Extraktion vom Hauptbestandteil abzutrennen. Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Spurenanreicherung aus Blei enthält Tab. 12.

Die Spurenbestimmung durch AAS wird durch Blei-Konzentrationen oberhalb von 10 mg/ml Pb in der Meßlösung gestört [9]; beispielsweise nimmt die Signalhöhe für Spuren Au in Gegenwart von 10 mg Pb/ml um 5 %, bei 30 mg/ml um 20 % ab.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Si, Sn, Sr, Tl, U, Zn	Fällung der Matrix	119
Ag, As, Bi, Cu, Fe, Mg, Sb, Sn, Zn	Fällung der Matrix	120
Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Tl, Zn	Fällung der Matrix	121
Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Sb, Sn, Zn	Fällung der Matrix	122
Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sb, Sn, Te, Ti, V, Zn	Fällung der Matrix	123
Ag, Bi, Cd, Cu, Zn	Extraktion der Spuren	124
Bi, Cu, Fe, Sb	Extraktion der Spuren	125

Tab. 12: Literatur zur Spurenanreicherung aus Blei.

Eigenschaften von amalgamiertem Blei

Die Löslichkeit von Blei in Quecksilber beträgt bei 20 °C 1,3 Gew.-%, bei 100 °C 18 Gew.-% [33]. Als intermetallische Verbindung wird in der Literatur das $HgPb_2$ beschrieben [126]. Die Oberfläche von Blei wird mit Quecksilbermetall in schwach salpetersaurer Lösung rasch amalgamiert; durch Erwärmen kann dieser Vorgang noch beschleunigt werden.

Von den gebräuchlichen Säuren ist nur Salpetersäure zum Lösen der Proben geeignet; mit Halogenwasserstoffsäuren oder mit Schwefelsäure bildet sich an der Probenoberfläche eine Schicht schwerlöslicher Bleiverbindungen, die das Metall gegen die Säure abschirmt und ein weiteres Lösen verhindert. Eine ähnliche Schutzschicht entsteht auch dann, wenn Salpetersäure von hoher Konzentration verwendet wird: Oberhalb 35 % HNO_3 fällt bereits nach kurzer Zeit Bleinitrat aus; der Lösevorgang wird gleichzeitig erheblich verzögert. Zum Lösen von 10 g amalgamiertem Blei werden beispielsweise mit 25-%iger HNO_3 nur 20 min benötigt, mit 45-%iger HNO_3 jedoch mehr als 4 Stunden.

Untersuchungen zur Anreicherung

Für die Mehrzahl der Untersuchungen wurde fein gekörntes Blei eingesetzt (MERCK, Art.-Nr. 7363); das eingewogene Metall wurde vor dem Amalgamieren im Porzellantiegel zu einem Stück zusammengeschmolzen. Weiterhin diente 0,5 mm starkes Blei-Blech als Probenmaterial, das in Streifen geschnitten und zu Röllchen aufgewickelt wurde (RIEDEL-DE HAEN, Art.-Nr. 31132). Die Blei-Einwaagen betrugen im allgemeinen 10 g; für die Untersuchungen zur Edelmetallanalytik wurden jeweils 50 g Blei verwendet. Die Proben wurden in schwach salpetersaurer Lösung mit je 1 g Quecksilber-Metall amalgamiert.

Untersucht wurde das Anreicherungsverhalten der Elementspuren Ag, Au, Bi, Cu und Pd. Zur Herstellung von Eichproben wurden die Edelmetalle Au und Pd gemeinsam mit dem gesamten Quecksilber den Blei-Einwaagen zugefügt; die Elementspuren Ag, Bi und Cu wurden aus 5 ml schwach salpetersaurer Lösung im Verlauf von etwa 15 Stunden auf den amalgamierten Proben zementiert.

Zum partiellen Lösen der Proben wurde Salpetersäure verwendet. Nähere Untersuchungen zeigten, daß die Höhe der Anreicherungsausbeuten - bei den einzelnen Elementen unterschiedlich stark - von der HNO_3-Konzentration beeinflußt wird.

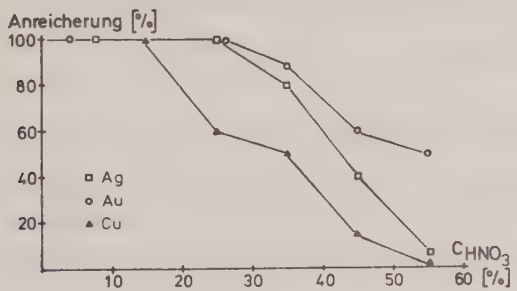

Abb. 12: Einfluß der Salpetersäure-Konzentration auf die Anreicherung von Ag, Au und Cu.

Zum Beispiel wird Kupfer schon beim Verwenden 25-%iger HNO_3 nicht mehr quantitativ angereichert; bei Konzentrationen oberhalb 35 % HNO_3 geht auch ein Teil der Edelmetalle Gold und Silber verloren. Ursache für den Verlust an Kupferspuren ist vermutlich die bei hoher Lösegeschwindigkeit entstehende Verarmung der Amalgamschicht an Matrix-Metall und ein dadurch bedingter Potentialanstieg (s.S.14). Ähnliche Effekte wurden auch bei der Spurenanreicherung aus Aluminium und Cadmium beobachtet (s. Kap. 4.2.1. sowie Kap. 4.2.3.). Der Verlust auch an Edelmetallspuren in höher konzentrierten Säuren ist dagegen auf das teilweise Zerfallen der Amalgamschicht durch zu rasches Lösen der Probe zurückzuführen. Die besten Ergebnisse wurden mit 15-%iger HNO_3 bei 80 °C als Lösetemperatur erhalten: 10 g Blei lösen sich unter diesen Bedingungen ohne meßbaren Spurenverlust in etwa 1 Stunde auf.

Der Löseprozeß wurde beendet, wenn das Blei bis auf 25-100 mg aus dem Amalgam herausgelöst war; die weitere Verarbeitung des Rückstands erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (Kap. 4.1.1.). Wird der Lösevorgang bei niedrigeren als den angegebenen Bleigehalten unterbrochen, so können Ausbeuteverluste entstehen: Mit 10 mg Pb im Rückstand wurden Spuren Bi und Cu nur zu weniger als 20 %, Ag zu etwa 50 % wiedergefunden; quantitativ angereichert wurden lediglich Au und Pd. Mit Mengen > 100 mg Pb wird andererseits die Bestimmung der Elementspuren gestört, so daß der Bereich von 25-100 mg Pb

im Rückstand unbedingt eingehalten werden muß. Diese Bleimenge kann leicht durch Vergleichen mit entsprechenden Pb/Hg-Mischungen abgeschätzt werden.

Arbeitsvorschrift

Das eingewogene Probenmaterial wird in schwach salpetersaurer Lösung mit 1 g Quecksilbermetall versetzt. Sobald die Oberfläche vollständig amalgamiert ist, wird die Probe in 200 ml 15-%iger HNO_3 unter Erwärmen auf 80 ^{o}C so weit gelöst, bis der Rückstand noch 25-100 mg Pb enthält. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand wird in 4 ml 65-%iger HNO_3 gelöst. Zum Lösen von Goldspuren werden 2 ml 37-%iger HCl zugegeben. Die überschüssige Säure wird abgedampft. Der Kristallbrei wird mit 1 ml 37-%iger HCl und 1 ml 65-%iger HNO_3 aufgenommen; die Lösung wird mit Wasser auf 10,0 ml verdünnt und durch AAS unter Verwenden der Wasserstoff-Luft-Flamme analysiert.

Ergebnisse

Tab. 13 enthält die Anreicherungsausbeuten und die statistischen Daten für das vollständige Analysenverfahren. Die Werte für die Nachweisgrenze (3σ-Grenze) wurden aus den Blindwertstreuungen bei 25 Analysen von Reinst-Blei ermittelt. Die in der Tabelle enthaltenen Angaben beziehen sich auf Einwaagen von jeweils 10 g Blei.

Elementspur Me [ppm]	% Me angereichert	rel. Standard-abweichung (N=10)	Nachweis-grenze [ppm]
Ag 0,7	> 95	0,091	0,02
Au 0,8	> 95	0,091	0,3
Bi 11	> 95	0,057	0,4
Cu 0,6	> 95	0,062	0,1
Pd 0,8	> 95	0,066	0,5

Tab. 13: Ausbeuten der Spurenanreicherung und statistische Daten für das vollständige Analysenverfahren.

Die hier entwickelte Methode zur Spurenanreicherung durch partielles Lösen der Matrix Blei wurde auf ein analytisches Problem von praktischer Bedeutung angewandt: Vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute wird für die Anreicherung von Spuren Ag, Bi und Cu aus Feinblei ein Verfahren vorgeschlagen, das in der Handhabung relativ aufwendig ist. Die Spuren werden durch mehrfach wiederholte Extraktion der Diäthyldithiocarbamate mit CCl_4 von der durch ÄDTA maskierten Matrix getrennt, nach Abdampfen der organischen Phase und Abrauchen mit Schwefelsäure in eine wässrige Lösung gebracht und durch AAS bestimmt. Vergleichsmessungen an einem durch Ringversuche in verschiedenen Laboratorien analysierten Material (Norddeutsche Affinerie, Probe 5A/72) zeigten, daß für Ag und Bi durch den einfachen Prozeß des partiellen Lösens nahezu gleiche

Ergebnisse erhalten werden wie durch Spurenanreicherung nach dem komplizierten Extraktionsverfahren (Tab. 14).

Element Me	ppm Me gefunden nach Anreicherung durch Extraktion	partielles Lösen
Ag	0,15	0,16
Bi	44	46
Cu	0,42	0,57

Tab. 14: Analysenergebnisse für Ag, Bi und Cu in Feinblei nach Anreicherung durch Extraktion der Spuren bzw. durch partielles Lösen der Matrix.

Lediglich zwischen den nach beiden Anreicherungsverfahren ermittelten Kupferwerten treten Differenzen auf, die außerhalb der 3-fachen Standardabweichung des Analysenverfahrens liegen. Die nach Anreicherung durch partielles Lösen der Matrix gefundenen hohen Werte wurden auch von anderen Laboratorien unter Anwendung dieses Verfahrens gemessen. Da durch Bestimmung des Kupfers ohne jede Voranreicherung eindeutig der Wert des Extraktionsverfahrens bestätigt werden konnte, sind die hohen Werte unseres Verfahrens vermutlich durch einen noch nicht lokalisierten systematischen Fehler verfälscht. Zur Aufklärung der Fehlerquelle sind Untersuchungen mit Radioisotopen vorgesehen.

Untersuchungen zur Edelmetallanalytik

Eine aus den Anfängen der analytischen Chemie her überlieferte Anwendung für "reines" Blei ist die Dokimasie. Man versteht darunter die Anreicherung von Edelmetallspuren wie Silber, Gold und Platinmetallen aus Erzen oder ähnlichen Produkten durch Extraktion mit flüssigem Blei; dieses Verfahren wird in der Literatur auch als "Probierkunst" beschrieben (δοκιμάζειν = probieren). Das als Metall oder Oxid eingesetzte Blei ("Probierblei") darf allenfalls einen nur geringen Eigengehalt an Edelmetallen besitzen; Verunreinigungen durch andere Metalle (mit Ausnahme von Bi) spielen eine nur untergeordnete Rolle. Die heute an das Blei gestellten hohen Reinheitsforderungen sind deshalb mehr als "Zweckreinheit" zu verstehen [127].

Die Dokimasie wird bereits in den Prophetischen Büchern des Alten Testamentes mehrfach erwähnt (Jes. 1,25; Jer. 6,27-30; Ez. 22,18-22; Sach. 13,9). Man benutzt den Verfahrensablauf dort als Bild, um die Läuterung der Seelen im Fegefeuer anschaulich darzustellen. Als Analysenmethode ist die Dokimasie im 12. Jahrhundert von PRESBYTER, ALBERTUS MAGNUS und GEBER ausführlich beschrieben worden. Die wichtigsten Arbeitsschritte dieser bis heute kaum veränderten Methode sollen mit Hilfe eines Flußdiagrammes (Abb. 13) kurz erläutert werden. Behandelt wird dabei das reduzierende Schmelzen ("Tuten- und Tiegelprobe") als eine der Varianten der Dokimasie; nach dieser Methode wurde auch ein Teil unseres Probenmaterials vorbehandelt.

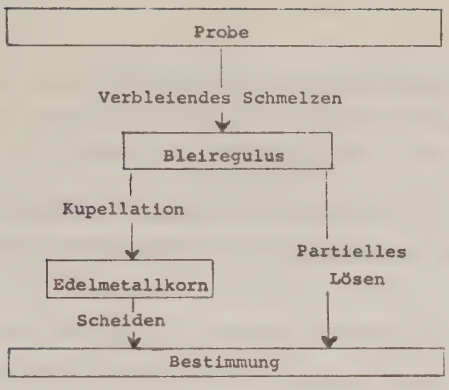

Abb. 13: Arbeitsablauf bei der dokimastischen Edelmetallanreicherung.

Die Probeneinwaage, die bei geringen Edelmetallgehalten mehrere hundert Gramm beträgt, wird mit Blei- oder Bleioxidpulver, mit einem Reduktionsmittel (Roggenmehl, Holzkohle) sowie mit verschlackenden Zuschlägen (Borax, Soda) vermischt. Durch Erhitzen auf etwa 1000°C werden Probe, Blei und Verschlackungsmittel im Tiegel zusammengeschmolzen ("Verbleiendes Schmelzen"). Dabei werden Edelmetallverbindungen sowie Bleioxid zum Metall reduziert. Die Edelmetalle sammeln sich vollständig im Blei an, das sich am Boden des Tiegels absetzt; die übrigen Bestandteile der Probe gehen vorwiegend in die Schlacke. Nach dem Erkalten werden Blei und Schlacke mechanisch voneinander getrennt; man erhält den "Bleiregulus". Durch "Kupellation" - man versteht darunter das starke Erhitzen des Bleistückes unter Luftzufuhr in einem porösen Schälchen ("Kupelle") - wird das Blei als Bleioxid "abgetrieben": Ein Teil verdampft, der Rest wird von der Kupelle aufgesaugt. Das

zurückbleibende Edelmetallkorn wird gewogen; danach werden Silber und Gold durch Salpetersäure ("Scheidewasser") voneinander getrennt, das Gold wird gemeinsam mit den Platinmetallen durch Wägen des Rückstandes bestimmt. Aus der Gewichtsdifferenz erhält man die Silbermenge.

Um richtige Analysenergebnisse zu erhalten, setzt dieses Verfahren auch heute noch große analytische Erfahrung voraus, obwohl es bereits seit vielen Jahrhunderten angewandt wird - Dokimasie ist tatsächlich Probier-"Kunst"! Problematisch ist vor allem der Kupellationsprozeß wegen leicht entstehender "Treibverluste". Es sind daher zahlreiche Versuche unternommen worden,diese Methode durch einfacher zu handhabende Trennverfahren zu ersetzen; die universelle Anwendbarkeit der Dokimasie ist dabei allerdings nie erreicht worden. Vorgeschlagen wurden vor allem die Extraktion der Edelmetall-Halogeno-Komplexe [128, 129, 130] sowie die Abtrennung der Edelmetalle als Dithizonate [131, 132, 133].

Im folgenden werden Untersuchungen beschrieben, die das Ziel hatten, den schwierigsten Teil der Dokimasie, den Treibprozeß, durch das Verfahren des partiellen Lösens zu ersetzen. Diese Methode bot sich zur Edelmetallanreicherung an, da in unseren systematischen Untersuchungen an Blei gute Ergebnisse für Spuren Silber und Gold erzielt worden waren. Unverändert beibehalten wurde das verbleiende Schmelzen der Proben, das den Bleiregulus mit den Edelmetallspuren liefert. Damit wurde

zugleich auch die Anwendbarkeit auf verschiedenartigstes Probenmaterial übernommen. Gegenüber naß-chemischen Trennverfahren, die direkt vom Erz ausgehen, bietet ein aus dokimastischer Voranreicherung und partiellem Lösen des Regulus kombiniertes Analysenverfahren darüber hinaus den Vorteil, daß auch sehr hohe Einwaagen verarbeitet werden können; dadurch lassen sich Fehler als Folge von Inhomogenitäten im Probenmaterial weitgehend ausschalten.

Die bei diesen Untersuchungen eingesetzten Materialien waren durch Flotation aufbereitete Bleierze (Bleikonzentrate) unterschiedlicher Herkunft und mit verschiedenen Edelmetallgehalten. Die Bleikonzentrate wurden von der Fa. PREUSSAG AG Metall in Goslar zur Verfügung gestellt; dieser Betrieb übernahm auch die zum Bleiregulus führende Voranreicherung der Edelmetalle und lieferte durch Dokimasie gewonnene Vergleichsanalysen. Zur Herstellung der Reguli wurden Einwaagen von 10-50 g Bleikonzentrat eingesetzt. Die Edelmetallgehalte der Konzentrate lagen im Bereich zwischen 500 und 2000 ppm Silber sowie zwischen 0,1 und 6 ppm Gold; die etwa 30 g schweren Bleireguli enthielten entsprechend der jeweiligen Konzentrateinwaage 5-100 mg Ag sowie 5-300 µg Au.

In einer Serie von Vorversuchen wurde der Anreicherungsprozeß durch partielles Lösen des Bleis speziell für die zu erwartenden Edelmetallgehalte erprobt und geeicht. Die dazu erforderlichen Testproben wurden durch Zusammenschmelzen von jeweils

50 g Bleipulver (MERCK, Art.-Nr. 7363) mit den gewünschten Silbermengen hergestellt (Silberpulver der Fa. COMINCO Ltd., Montreal; mind. 99,9999 % Ag). Die Goldspuren wurden als Amalgam den so erschmolzenen Bleistücken gemeinsam mit dem für den Löseprozeß erforderlichen Quecksilber zugesetzt.

Zum partiellen Lösen der amalgamierten Bleiproben wurde die in Kap. 4.2.7. angegebene Arbeitsvorschrift unverändert übernommen; für die weitere Behandlung des Löserückstandes mußte das Verfahren jedoch modifiziert werden: Wegen der hohen Silbergehalte im Löserückstand fällt ein Teil des Silbers als AgCl aus, wenn - wie beschrieben - Königswasser zum Lösen der Goldspuren verwendet wird. Um das Silber zu komplexieren, wurde deshalb Bromwasserstoffsäure zugesetzt; auf diese Weise können auch noch 100 mg Ag im Meßvolumen von 10 ml in Lösung gehalten werden. Vor Zugabe der HBr muß noch vorhandene Salpetersäure entfernt werden, da sonst entstehendes Brom die Spurenbestimmung stört. Die Lösung des Metallrückstands wird dazu so oft mit konzentrierter HCl abgeraucht, bis keine nitrosen Gase mehr entwickelt werden. Der Salzrückstand wird in HBr aufgenommen und durch AAS analysiert.

Arbeitsvorschrift

Der Bleiregulus wird in schwach salpetersaurer Lösung mit etwa 1 g Quecksilbermetall versetzt. Sobald die Oberfläche

vollständig amalgamiert ist, wird die Probe in 300 ml 15-%iger HNO_3 unter Erwärmen auf 80 °C so weit gelöst, bis der Rückstand noch 25-100 mg Pb enthält. Die überstehende Lösung wird dekantiert. Der Rückstand wird in 5 ml 65-%iger HNO_3 vollständig aufgelöst. Mit 2 ml-Portionen 37-%iger HCl wird wiederholt abgeraucht, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen. Nach Zugabe von 2 ml 47-%iger HBr wird eingeengt; der Salzrückstand wird unter leichtem Erwärmen in 47-%iger HBr gelöst und mit dieser Säure auf 10,0 ml aufgefüllt. Für die Bestimmung des Silbers ist eine Verdünnung (etwa 1:20) in einen Konzentrationsbereich notwendig, in dem Eichkurven hoher Steilheit erhalten werden. Die Lösungen werden durch AAS unter Verwenden der Wasserstoff-Luft-Flamme analysiert. Die zur Bestimmung notwendigen Eichlösungen müssen entsprechend den Probelösungen angesetzt werden, um Störungen durch unterschiedliche Matrixgehalte bei der Messung auszuschließen.

Ergebnisse

Tab. 15 enthält die Anreicherungsausbeuten und die statistischen Daten des vollständigen Analysenverfahrens für verschiedene Konzentrationsbereiche; als Probenmaterial diente Bleipulver mit den in der Tabelle angegebenen Edelmetallzusätzen.

Elementspur Me	[ppm]	% Me angereichert	rel. Standardabweichung (N=10)	Nachweisgrenze [ppm]
Ag	0,8	> 95	0,034	0,1
	1000	> 95	0,029	
	2000	> 95	0,032	
Au	0,2	> 95	0,048	0,05
	0,4	> 95	0,048	
	10	> 95	0,014	
Pd	0,2	> 95	0,081	0,1
	0,4	> 95	0,046	
	10	> 95	0,019	

Tab. 15: Anreicherungsausbeuten und statistische Daten des vollständigen Analysenverfahrens.

Die Werte für die Nachweisgrenze (3σ-Grenze) wurden aus den Blindwertstreuungen bei 25 Analysen ermittelt; der im Vergleich zu den Ergebnissen aus Tab. 13 für Silber zu hohe Wert wird durch die Silber-Verunreinigungen des Bleipulvers mitbestimmt.

Für die Überprüfung des Verfahrens standen Bleireguli zur Verfügung, die aus 6 verschiedenen Bleikonzentraten durch verbleiendes Schmelzen gewonnen waren. Neben Au und Ag wurde nach unserem Verfahren auch das Palladium angereichert und bestimmt, das bei der dokimastischen Analyse unberücksichtigt blieb. Die Analysenergebnisse nach partiellem Lösen des Bleis sowie die dokimastisch ermittelten Vergleichswerte

sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Probe	Ermittelte Spurengehalte [ppm]				
	Dokimasie		partielles Lösen		
	Ag	Au	Ag	Au	Pd
946/72	572	0,70	580	0,65	0,14
1196/72	810	1,10	680	1,20	0,12
2726/72	842	2,50	832	2,20	0,17
1674/72	986	6,00	860	5,68	0,22
D 99/73	1380	< 0,10	990	0,07	< 0,10
1041/72	1948	4,40	1240	4,00	0,10

Tab. 16: Analysenergebnisse für verschiedene Bleikonzentrate.

Die nach beiden Verfahren gefundenen Gold-Werte stimmen im wesentlichen gut überein. Sie liegen mit Differenzen <5 ppm innerhalb der bei diesen Materialien vereinbarten Toleranzgrenzen ("Teilungsgrenzen"), in denen sich die Analysen-Werte von Erzlieferant und -verbraucher unterscheiden dürfen, ohne daß es zu einer Schiedsanalyse kommt. Bei den Silber-Werten treten jedoch Unterschiede auf, die weit außerhalb der Analysenstreuungen beider Verfahren und außerhalb der hier geltenden Teilungsgrenze von $\pm$ 15 ppm liegen. Ein Vergleich zeigt, daß die nach partiellem Lösen gemessenen Werte durchweg zu niedrig sind;die Abweichungen sind umso größer, je höher der Silbergehalt des Probenmaterials ist. Nach Aussage der Voruntersuchungen kann der hohe Silbergehalt jedoch nicht alleinige Ursache für die Minderbefunde sein,

da bei der Analyse vergleichbarer synthetischer Testproben stets richtige Ergebnisse erhalten wurden. Unterschiede zwischen Testproben und Bleireguli waren bereits im Löseprozeß zu erkennen: Während die Amalgamschicht bei den Testproben flüssig blieb, entstand bei Bleireguli mit Silbergehalten oberhalb von 40 mg Ag im allgemeinen eine schwammigfeste Oberflächenschicht. In diesen Fällen war Silber stets in der vom Löserückstand dekantierten Säure zu finden. Ursache für das Entstehen fester Amalgame sind neben dem hohen Silbergehalt vermutlich metallische Verunreinigungen, die neben den Edelmetallen bei der dokimastischen Voranreicherung ins Blei gelangen. Die Fehlerquelle konnte auf einfache Weise durch Herabsetzen der Probeneinwaage auf 10 g Bleikonzentrat beseitigt werden. Das hohe Nachweisvermögen der AAS läßt eine solche Reduzierung der Einwaage ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit zu. Um dies zu zeigen, wurden je 9 Proben eines Konzentrats mit etwa 600 ppm Ag und 0,8 ppm Au erneut nach beiden Verfahren analysiert. Die gefundenen Mittelwerte (Tab. 17) liegen nun auch für Silber innerhalb der vereinbarten Teilungsgrenze von $\pm$ 15 ppm.

	Dokimasie		part. Lösen	
	Ag	Au	Ag	Au
	572	0,82	576	0,79
	584	0,76	553	0,80
	582	0,76	590	0,75
	574	0,80	553	0,85
ppm	584	0,78	573	0,82
	576	0,70	568	0,77
	580	0,76	557	0,78
	574	0,80	530	0,81
	580	0,76	577	0,76
$\bar{x}$	579	0,77	564	0,79
v	0,01	0,04	0,03	0,04

Tab. 17: Analysenergebnisse für das Bleikonzentrat A 946/72.

4.2.8. Spurenanreicherung aus Wismut

Wismutmetall wird fast nur in technischer Reinheit hergestellt; es ist Bestandteil zahlreicher Legierungen. In hochreiner Qualität (99,9999 % Bi) wird das Metall in geringem Umfang bei der Herstellung von Halbleitern verwendet. Wismut mit weniger als 1 ppm Ag und Cd kann wegen seines geringen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen und wegen seines niedrigen Schmelzpunktes als Kühlmittel in Atomreaktoren eingesetzt werden [134].

Für die direkte Spurenbestimmung in Wismut sind nur wenige Methoden beschrieben worden [135, 136]. Im allgemeinen

werden Spuren und Matrix vor der Bestimmung voneinander getrennt; bevorzugt wird dazu die Matrix ausgefällt oder extrahiert. Eine Literaturübersicht über Verfahren zur Spurenanreicherung aus Wismut enthält Tab. 18.

Angereicherte Spuren	Trennverfahren	Lit.
Ag, Al, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb	Fällung der Matrix	137
Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Tl, Zn	Fällung der Matrix	138
Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn, Zr	Extraktion der Matrix	139
As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Se	Extraktion der Matrix	106
As, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	Extraktion der Matrix	140
Ag, Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, Zn	Zonenschmelzen	141

Tab. 18: Literatur zur Spurenanreicherung aus Wismut.

Bei der Spurenbestimmung durch AAS werden die Meßsignale schon durch geringe Wismut-Konzentrationen erniedrigt; beispielsweise nimmt die Signalhöhe für Spuren Au in Gegenwart von 2 mg Bi/ml um 5 % ab.

Eigenschaften von amalgamiertem Wismut

Die Löslichkeit von Wismut in Quecksilber beträgt bei 20 °C 1,4 Gew.-%, bei 100 °C 26 Gew.-% [33]. In der Literatur sind einige intermetallische Verbindungen beschrieben worden, deren Existenz aber umstritten ist [81]. Metallisches Wismut wird nach Entfernen störender Oberflächenschichten in schwach salpetersaurer Lösung leicht amalgamiert. Wegen des hohen Normalpotentials kann Wismut nur mit oxidierenden Säuren aus dem Amalgam herausgelöst werden; im folgenden wurde dafür Salpetersäure verwendet.

Untersuchungen zur Anreicherung

Untersucht wurde die Anreicherung der Elementspuren Ag, Au, Cu und Pd. Als Probenmaterial diente Wismutmetall (MERCK, Art.-Nr. 1850), das zu kleinen Stücken zerschlagen wurde. Analysendaten über Spurenverunreinigungen standen nicht zur Verfügung. Die Einwaage betrug jeweils 5 g. Die Proben wurden in schwach salpetersaurer Lösung mit je 0,5 g Quecksilbermetall amalgamiert; durch die an der Oberfläche flüssige Amalgamphase werden einzelne Stückchen beim Lösen zusammengehalten.

Zur Herstellung von Eichproben wurden die Edelmetalle Ag, Au und Pd gemeinsam mit dem gesamten Quecksilber als Amalgame dem Wismut zugesetzt (Kap. 4.1.1.); Cu wurde elektrolytisch aus 10 ml 4 N Essigsäure auf dem amalgamierten Wismut abgeschieden (Abscheidungsspannung 10 V, Dauer der Elektrolyse 30 min). Beim Verwenden von 2 N HCl als Elektrolyt blieben

zugesetzte Kupferspuren zum größten Teil nicht abgeschieden in der Lösung zurück. Die amalgamierten Proben wurden in 15-%iger HNO_3 unter Erwärmen so weit gelöst, bis ein kleiner Rest Wismutmetall im Quecksilber mit dem Auge gerade noch zu erkennen war; dies entspricht etwa 100 mg Bi. Der Löserückstand wurde nach der allgemeinen Vorschrift weiter verarbeitet (s. Kap. 4.1.1.); auf eine Abtrennung des Quecksilbers wurde dabei verzichtet. Die Spuren wurden durch AAS mit der Wasserstoff-Luft-Flamme bestimmt. Da Wismut in den noch vorhandenen Mengen die Meßsignale erniedrigt (s. Kap. 4.2.8.), wurden zum Eichen Spurenlösungen mit entsprechendem Wismutgehalt verwendet.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Edelmetalle Ag, Au und Pd quantitativ angereichert werden, Cu dagegen im Löseprozeß vollständig verloren geht. Da aus Wismut mit seinem hohen Normalpotential (E^O = +0,23 V) nur eine geringe Zahl von Elementspuren angereichert werden kann, wurde auf die Ausarbeitung einer vollständigen Arbeitsvorschrift vorerst verzichtet.

4.2.9. Spurenanreicherung aus Silber

Silber ist das elektrochemisch edelste Metall, dessen Verhalten als Matrix in dieser Arbeit untersucht wurde. Vom Potential her ist allenfalls die Anreicherung einiger Edelmetallspuren möglich. Tatsächlich ist aber wegen des zum

Quecksilber nahezu gleichen Normalpotentials von Silber eine Spurenanreicherung im Löserückstand einer mit Quecksilber bedeckten Silber-Probe nicht mehr zu erwarten: Aus homogenen Mischungen von Silber und Quecksilber lösen sich beide Metalle gleichzeitig und mit etwa gleicher Lösegeschwindigkeit in Salpetersäure auf. Entsprechend wird bei Silber-Proben, die mit Quecksilber bedeckt sind, zunächst allein das Quecksilber aufgelöst; Silber wird von der Säure erst dann angegriffen, wenn es selbst an die Oberfläche gelangt. In Abb. 14 ist der Lösevorgang für diese beiden Arten von Proben aus je 500 mg Ag und Hg in 30-%iger HNO_3 dargestellt:

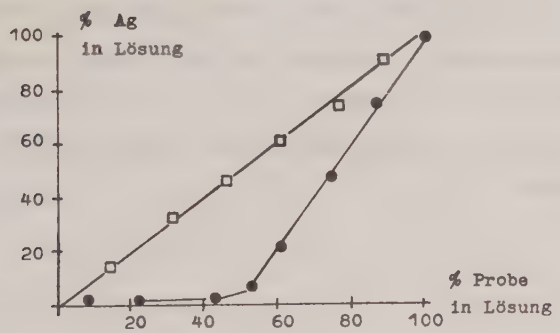

Abb. 14: Löseverhalten von Ag/Hg-Proben (1:1) in 30-%iger HNO_3 (●: Ag, an der Oberfläche amalgamiert; □ : homogene Ag/Hg-Mischung)

In den Diagrammen sind die Verhältnisse von aus der Probe herausgelösten Silbermengen zur jeweils gleichzeitig gelösten Menge an Gesamtprobe aufgetragen. Dazu wurde während des Löseprozesses in etwa gleichen Zeitabständen der aufgelöste Silber-Anteil in der Säure bestimmt; der gelöste Anteil der Gesamtprobe wurde durch Wägen des Rückstands ermittelt. Für die homogene Metallmischung erhält man eine durch den Koordinaten-Ursprung gehende Gerade mit der Steigung 1, die anzeigt, daß beide Elemente gleichzeitig aufgelöst werden. Für das an der Oberfläche amalgamierte Silber ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 2, die die Abszisse an der Stelle schneidet, bei der die Hälfte der Probe - nämlich das gesamte Quecksilber - in Lösung gegangen ist. Das Löseverhalten von Silber unterscheidet sich damit grundsätzlich von dem der anderen in dieser Arbeit untersuchten Metalle. Abb. 15 zeigt z.B. den Löseverlauf für Cd/Hg-Mischungen unter analogen Arbeitsbedingungen:

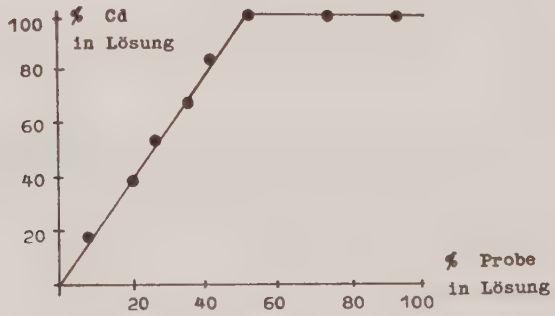

Abb. 15: Löseverhalten von Cd/Hg-Proben (1:1) in 30-%iger HNO_3

Man erhält eine durch den Koordinaten-Ursprung gehende Gerade mit der Steigung 2, unabhängig davon, ob ein an der Oberfläche amalgamiertes Cadmium-Stück oder eine Cd/Hg-Mischung eingesetzt wird. Diese Gerade knickt in eine Parallele zur Abszisse ab, wenn alles Cadmium gelöst ist und das Quecksilber sich aufzulösen beginnt. Die flüssige Amalgamphase, in der die Spuren angereichert werden, bleibt hier während des Lösens der Matrix erhalten. Beim amalgamierten Silber wird dagegen zunächst allein die flüssige Metallphase aufgelöst; beim weiteren Lösen der Probe gehen die Spuren verloren (s. Kap. 3.).

4.2.10. Versuche zur Spurenanreicherung aus Metallsalzen

Durch partielles Lösen der Matrix können Elementspuren nur aus metallischen Proben angereichert werden; durch einen zusätzlichen Schritt kann der Anwendungsbereich des Verfahrens jedoch auf Metallsalze erweitert werden. Folgende Beobachtungen und Überlegungen führten zu dieser Erweiterung:

Bei unseren Untersuchungen wurden Eichproben vielfach so hergestellt, daß definierte Spurenmengen durch Zementation aus einer Lösung auf der Oberfläche der Reinstmetalle abgeschieden wurden. Dieses Verfahren ist zur Herstellung von Eichproben deshalb brauchbar, weil es für den Erfolg der

Spurenanreicherung aus einem amalgamierten Metall unerheblich ist, ob die Spuren schon vor Lösebeginn im Amalgam enthalten sind, oder ob sie erst während des Löseprozesses aus der metallischen Matrix heraus ins Amalgam gelangen (s. Kap. 4.1.1.). Mit gleichem Erfolg sollten auch aus Lösungen von Metallsalzen Spurenverunreinigungen auf einem amalgamierten Metall abgeschieden und durch anschließendes partielles Lösen angereichert werden können. Das amalgamierte Metall würde hier als "Zwischenmatrix" dienen. Um ein solches Verfahren sinnvoll in der Reinststoffanalyse verwenden zu können, muß die Zwischenmatrix bestimmten Anforderungen genügen:

a) Sie muß möglichst rein sein, damit der Reagenzienblindwert niedrig gehalten werden kann.

b) Sie muß elektrochemisch möglichst unedel sein, damit eine große Anzahl von Elementspuren abgeschieden wird.

c) Sie darf andererseits nicht unedler sein als das Kation des Probenmaterials, da dieses sonst ebenfalls reduziert wird.

In dieser Arbeit wurde lediglich an wenigen Beispielen überprüft, ob das Verfahren auf Verbindungen sinnvoll angewandt werden kann. Untersucht wurde die Anreicherung von Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Ni, Pb und Tl aus den Chloriden,

Nitraten und Sulfaten des Aluminiums, Mangans und Zinks. Als Zwischenmatrix wurde Zinkmetall verwendet (MERCK, Art.-Nr. 8781), das zur Vergrößerung der Oberfläche fein zerspant war. Die Salzeinwaagen wurden so gewählt, daß die Proben jeweils 5 g des Metall-Kations enthielten; an Zinkmetall wurden einheitlich 2 g eingesetzt, der Quecksilberzusatz betrug je 1 g. Das Quecksilber wurde aus einer $Hg(NO_3)_2$ - Lösung unter Zugabe von Ameisensäure als Reduktionshilfe auf den Zink-Spänen abgeschieden, um die gesamte Zink-Oberfläche rasch zu amalgamieren.

Die Salz-Einwaagen wurden in etwa 100 ml Wasser gelöst; zu dieser Lösung wurde das amalgamierte Zink gegeben. Zur Beschleunigung der Zementation wurde auf etwa 100 °C erwärmt. Nach 1 Stunde wurde die überstehende Lösung dekantiert; die amalgamierten Zink-Späne wurden mit einem Glasstab zusammengepreßt und anschließend in 3 N Salzsäure so weit gelöst, bis ein ungelöster Anteil Zink im Quecksilber mit dem Auge gerade noch zu erkennen war. Die weitere Verarbeitung des Löserückstands erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (Kap. 4.1.1.; siehe auch [16]).

Es zeigte sich, daß aus den Nitraten von Aluminium, Mangan und Zink sowie aus dem Sulfat des Aluminiums unter den angegebenen Bedingungen Spuren nicht angereichert werden

können: Das Zink löste sich bereits während des Zementationsprozesses auf. Die Ergebnisse der Anreicherung von Elementspuren aus den anderen untersuchten Salzen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt (Tab. 19):

Matrix	Anreicherungsausbeuten [%]								
	Bi	Cd	Co	Cu	Ga	In	Ni	Pb	Tl
$AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95
$MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$	95	94	90	91	86	>95	>95	95	>95
$MnSO_4 \cdot H_2O$	>95	95	<5	95	73	>95	62	83	>95
$ZnCl_2$	93	94	<5	71	63	>95	83	90	83
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	83	x	5	x	30	80	40	x	94

x: unreproduzierbare und stark streuende Werte.

Tab. 19: Ausbeuten für die Anreicherung von Elementspuren aus Metallsalzen über Zink als Zwischenmatrix.

Danach werden bei einer größeren Anzahl von Elementen Anreicherungs-Ausbeuten von über 90 % erzielt. Bei den Chloriden sind die Ergebnisse im allgemeinen besser als bei den Sulfaten der einzelnen Metalle. Interessant ist, daß aus $AlCl_3$ mit diesem Verfahren auch Elemente wie Fe, Co, Cu usw. angereichert werden, die aus Aluminium-Amalgam

entnetzt werden. Über den Umweg der Zwischenmatrix Zink entsteht damit die Möglichkeit, diese Spuren auch aus reinstem Aluminium-Metall anzureichern, das zuvor in Salzsäure gelöst wurde.

Die wenigen Ergebnisse zeigen bereits, daß diese Variante des partiellen Lösens in bestimmten Fällen sinnvoll in der Spurenanreicherung eingesetzt werden kann. Insbesondere ermöglicht es eine Erweiterung auf die Untersuchung solcher Metalle, die nicht amalgamiert werden können und deshalb beim partiellen Lösen als Matrix ausscheiden.

5. Diskussion

In dieser Arbeit wurde die Anreicherung von Elementspuren mit dem Verfahren des partiellen Lösens von mit Quecksilber bedeckten Metallen untersucht. Als Probenmaterialien wurden dazu die Reinstmetalle Aluminium, Blei, Cadmium, Indium, Mangan, Thallium, Wismut und Zinn eingesetzt; die Anreicherung von Spuren aus Reinst-Zink wurde in unserem Laboratorium bereits früher bearbeitet [16]. Im theoretischen Teil (Kap. 3.) wurde eingehend diskutiert, daß der Erfolg einer Anreicherung von den elektrochemischen Potentialen und von den Löslichkeiten der beteiligten Elemente in Quecksilber abhängt.

Die systematischen Untersuchungen umfassen dementsprechend alle Metalle, die in Quecksilber merklich löslich sind bzw. von einer anhaftenden Amalgamschicht benetzt werden, und deren Normalpotentiale zugleich im Bereich zwischen - 1,7 und + 0,79 Volt liegen. Metalle wie Fe, Co, Cu usw. schieden als Probenmaterial wegen zu geringer Löslichkeit in Quecksilber aus. Die Beschränkung auf Elemente aus dem angegebenen Potentialbereich ergab sich aus folgenden Überlegungen:

a) Unter den in Quecksilber gut löslichen Metallen besitzen lediglich die Alkalien und Erdalkalien Normalpotentiale unter - 1,7 Volt. An diesen Elementen wurde die Abtrennung von Spuren durch partielles Lösen nicht untersucht, da das analytische Problem der Anreicherung auch größerer Gruppen von Schwermetallspuren hier durch einfache Fällungs- und Extraktionsverfahren bereits weitgehend gelöst ist [27, 142].

b) Die obere Grenze des für unser Verfahren nutzbaren Potentialbereiches ist durch das Potential des Quecksilbers festgelegt. Ist die Matrix edler als Quecksilber, so wird zunächst allein das an der Probenoberfläche befindliche Quecksilber aufgelöst, daran anschließend erst das Matrixmetall. Dies konnte auch am Löseverhalten von Proben der praktisch potentialgleichen Elemente Silber und Quecksilber gezeigt werden (Kap. 4.2.9.). Um Spuren im Löserückstand

anzureichern, ist jedoch das Vorhandensein einer flüssigen Amalgamschicht während des gesamten Lösevorgangs notwendig.

Für die Auswahl der Elemente, deren Anreicherung als Spur wir aus den verschiedenen Metallen untersucht haben (s. Kap. 4.1.), wurden vor allem die Normalpotentiale zugrunde gelegt: Überprüft wurde jeweils das Verhalten solcher Elementspuren, die edler sind als die Matrix. Die experimentellen Ergebnisse der systematischen Untersuchungen sind als Übersicht in Tab. 20 zusammengestellt.

Die Zusammenstellung zeigt, daß im allgemeinen alle eingesetzten Elementspuren zu größeren Anteilen im Löserückstand angereichert werden. Die Höhe der Ausbeute hängt im einzelnen aber sehr stark von den Lösebedingungen ab, insbesondere von der Art, Temperatur und Konzentration der Säure. Ergebnisse wie in der Übersicht werden also nur dann erzielt, wenn die in den Untersuchungen dieser Arbeit als günstig erkannten Bedingungen eingehalten werden. Wird das Probenmaterial rascher als in der Arbeitsvorschrift angegeben gelöst - dies ist bei zu hoher Temperatur sowie bei zu hohen Säurekonzentrationen der Fall - so gehen die Ausbeuten für die Anreicherung in vielen Fällen zurück (s. Kap. 4.2.1.; Kap. 4.2.3.; Kap. 4.2.7.). Ursache dafür ist vermutlich die Verarmung des Oberflächen-Amalgams an Matrixmetall und der dadurch bedingte Potentialanstieg der Probe.

Element-spur	Normal-potential [V]	Matrix								
		Al	Mn*	Zn	Cd	In	Tl	Sn	Pb	Bi
Al	-1,66									
Mn	-1,05	-								
Zn	-0,76	>95	~60							
Ga	-0,52	>95	~80	~80						
Cd	-0,40	>95	>95	>95						
In	-0,34	>95	>95	>95	>95					
Tl	-0,33	>95	>95	>95	-					
Co	-0,27	-	95	>95	>95	~90	~60			
Ni	-0,23	-	>95	>95	>95	95	~60			
Sn	-0,14	~80	~60	>95	>95	95	x			
Pb	-0,13	>95	>95	>95	>95	>95	~90			
Fe	-0,04	-	95	~40	>95	94	~60			
Bi	+0,23	95	95	>95	>95	94	>95	90	>95	
Cu	+0,34	-	>95	90	>95	93	>95	75	>95	-
Ag	+0,79	-	95	>95	>95	88	>95	95	>95	>95
Pd	+0,83	-	>95	>95	>95	95	>95	90	>95	>95
Au	+1,42	-	>95	>95	>95	87	>95	93	>95	>95

Tab. 20: Übersicht zur Anreicherung von Elementspuren aus Reinstmetallen durch partielles Lösen der Matrix (Anreicherungsausbeuten in %; - = nicht angereichert; x = nicht untersucht).

*vgl. S. 43

Ausbeuteverluste bei der Anreicherung können entsprechend auch dann entstehen, wenn das Potential der amalgamierten Matrix beim Lösen infolge Passivierung zu positiv wird. Dies wird bei manchen Metallen beobachtet, wenn anstelle der komplexbildenden Halogenwasserstoffsäuren die oxidierende Salpetersäure verwendet wird (s. Kap. 4.2.3.; Kap. 4.2.4.). Ebenfalls durch einen Potentialanstieg sind die Spurenverluste bei zu weitem Auflösen der Probe erklärbar: Die im Quecksilber noch enthaltenen Reste an Matrixmetall reichen nicht mehr aus, um allein das Potential der Probe zu bestimmen; in solchen Fällen stellt sich ein wesentlich positiveres Mischpotential ein (Kap. 3.).

Wie aus Tab. 20 hervorgeht, werden vielfach auch die in Quecksilber nur wenig löslichen Metalle Fe, Co und Ni im Probenrückstand angereichert. Dabei werden die Elemente auch in Mengen wiedergefunden, die über ihre Löslichkeit in Quecksilber weit hinausgehen können. Man kann annehmen, daß die Spuren in diesem Falle in Form fester Partikel im Amalgam suspendiert bleiben. Hohe Anreicherungsausbeuten werden jedoch nur dann erhalten, wenn zum Lösen des Probenmaterials nicht-oxidierende Säuren verwendet werden; mit Salpetersäure gehen diese Elemente weitgehend verloren. So werden bei der Spurenanreicherung aus Cadmium Fe, Co und Ni quantitativ wiedergefunden, wenn HBr zum Lösen verwendet wird, nicht jedoch mit HNO_3 (Kap. 4.2.3.). Auch

aus Indium werden mit HBr diese drei Elemente quantitativ angereichert, aus Thallium wegen der unvermeidbaren HNO_3 aber nicht, obwohl sich bei beiden Matrixmetallen nahezu dasselbe Potential einstellt (Kap. 4.2.4.; Kap. 4.2.5.). Der hier beobachtete Einfluß der Säure auf die Anreicherung der Eisenmetalle steht in Übereinstimmung mit dem von JANGG und JEDLICKA beschriebenen Verhalten dieser Amalgame gegenüber Oxidationsmitteln: Danach werden die Metalle der Eisengruppe vorwiegend dann aus Quecksilber entnetzt und aufgelöst, wenn sie mit Oxidationsmitteln zusammenkommen, die auch mit Quecksilber reagieren [25].

Unsere Untersuchungen zur Anreicherung der Eisenmetalle zeigten weiterhin, daß diese Elemente sich in nicht-oxidierenden Säuren elektrochemisch wesentlich edler verhalten, als es ihren Normalpotentialen entspricht. So werden bei zu weitem Lösen von amalgamiertem Indium (Kap. 4.2.4.) in Bromwasserstoffsäure Fe, Co und Ni quantitativ im Löserückstand wiedergefunden, die dem Normalpotential nach edleren Metalle Bi und Cu jedoch nicht. Zu erklären ist dies durch eine Potentialhysterese der in Quecksilber wenig löslichen Metalle [26, 33]: Beispielsweise benötigt Fe für die kathodische Abscheidung an Quecksilber eine höhere Spannung als Zn, bei der anodischen Zersetzung aus dem Amalgam ist es dagegen edler als Cu: Die Differenz zwischen Abscheidungs- und Zersetzungspotential beträgt in diesem Falle etwa 1,1 Volt [26].

Unerwartete Schwierigkeiten ergaben sich bei der Matrix Aluminium. Aus diesem Metall werden viele Elemente nicht angereichert, obwohl es elektrochemisch sehr unedel ist. Verluste an Mn können dabei noch durch einen nicht ausreichenden Unterschied im Potential von Matrix und Elementspur erklärt werden; die ebenfalls nicht angereicherten Elemente Ag, Au, Co, Cu, Fe, Ni und Pd sind jedoch so edel, daß diese Erklärung für sie nicht gelten kann. Nähere Untersuchungen zeigten, daß alle diese Metalle aus Aluminium-Amalgam entnetzt werden, obwohl einige von ihnen relativ gut in reinem Quecksilber löslich sind. Möglicherweise liegt die Ursache dafür in der Bildung binärer oder ternärer intermetallischer Verbindungen unter Beteiligung des Aluminiums, die in Quecksilber sehr wenig löslich sind. Hier in Frage kommende Typen intermetallischer Verbindungen sind unseres Wissens in der Litaratur nicht beschrieben. Bemerkenswert ist, daß alle aus Aluminium-Amalgam entnetzten Elemente entweder in die 1. oder in die 8. Nebengruppe des Periodensystems gehören.

Nur schwer zu erklären waren zunächst auch folgende Fälle, in denen Spurenverluste beobachtet wurden:

a) Bi kann beim Verwenden von verdünnter Salzsäure nicht aus Aluminium angereichert werden, wohl aber mit stärker konzentrierter

HCl (Kap. 4.2.1.).

b) Sn geht beim Lösen von amalgamiertem Cadmium in Salpetersäure vollständig verloren, mit HBr wird es jedoch quantitativ angereichert (Kap. 4.2.3.).

c) Tl kann aus Cadmium mit HBr nicht angereichert werden, obwohl es nahezu dasselbe Normalpotential und auch eine fast gleich gute Löslichkeit in Quecksilber besitzt wie In, das unter diesen Bedingungen vollständig im Löserückstand wiedergefunden wird (Kap. 4.2.3.).

An allen diesen Beispielen fällt auf, daß die erwähnten Elemente dann verloren gehen, wenn zum Lösen der Probe eine Säure verwendet wird, in der sie schwerlösliche Verbindungen bilden: In verdünnter Salzsäure fällt Bi als BiOCl aus, in konzentrierter Salzsäure bleibt es in Lösung; Sn hydrolisiert in Salpetersäure zu Zinnsäure, die beim Erwärmen rasch unter Wasserabspaltung zu säureunlöslichem SnO_2 polymerisiert; Tl bildet in Bromwasserstoffsäure das schwerlösliche TlBr.

Die Deutung der Spurenverluste als Folge der Bildung schwerlöslicher Verbindungen ist zunächst nicht in Einklang zu bringen mit der den Mechanismus dieses Anreicherungsverfahrens erklärenden Theorie; würde es doch bedeuten, daß auch die anzureichernden Spuren beim Lösen der Matrix

mit der Säure reagieren. Die Theorie sagt jedoch, daß das Matrixmetall als unedelster Bestandteil allein das Potential bestimmt und entsprechend auch allein von der Säure angegriffen wird. Diese Vorstellung konnte durch Potentialmessungen und durch Überprüfen des Löseverhaltens bei einigen Amalgamen bestätigt werden (s. Kap. 1.; Kap. 3.; Kap. 4.2.9.). Tatsächlich muß für die hier vorliegenden Vielkomponenten-Systeme angenommen werden, daß sich auch für jede edlere Elementspur im Amalgam ein Redoxgleichgewicht zwischen dem Metall im Quecksilber und den zugehörigen Ionen in der Lösung einstellt. Die Lage der Gleichgewichte wird dabei für alle Elemente durch das Potential der Probe festgelegt. Da dieses kleiner ist als die Einzelpotentiale der anzureichernden Elementspuren, liegen die Gleichgewichte gemäß der Nernst-Gleichung so weit auf Seiten der Metalle, daß die gelösten Anteile für die Spurenanreicherung unbedeutend sind. Durch die Bildung schwerlöslicher Verbindungen wird dagegen eine Gleichgewichtseinstellung in diesem Sinne verhindert. Da die Ionen der betroffenen Elemente aus der Lösung in die feste Phase des Niederschlages überführt werden, müssen als Folge davon die Metalle laufend aus dem Amalgam herausgelöst werden; diese Spuren werden dann natürlich im Löserückstand nicht wiedergefunden. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Erklärung ist, daß die Löslichkeitsprodukte der in Frage kommenden Verbindungen tatsächlich überschritten

werden. Bei den hier im allgemeinen eingesetzten Elementkonzentrationen und dem durch das Säureanion bedingten hohen gleichionigen Zusatz kann dies aber angenommen werden.

Anders verhalten sich dabei Spuren Ag und Pb: Sie werden in allen Fällen auch beim Verwenden von HBr im Löserückstand angereichert. Bei diesen Elementen wird die Bildung fester Metallbromid-Phasen verhindert, da sie im Gegensatz zum Tl leicht Bromokomplexe bilden. Die aus dem Amalgam herausgelösten Anteile der Spuren nehmen deshalb hier - wenn auch als Komplexe - weiter am Redoxgleichgewicht teil.

Ein Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war die Entwicklung von Verbundverfahren aus Spurenanreicherung durch partielles Lösen der Matrix und Spurenbestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie. Für die meisten der hier eingesetzten Matrixmetalle wurden dementsprechend vollständige Analysenvorschriften erstellt, von denen einige inzwischen publiziert wurden [50, 80]. In Gesprächen mit Analytikern aus Industrie-Laboratorien stellte sich jedoch heraus, daß die Übernahme dieser Arbeitsvorschriften in die Routineanalyse auf Vorbehalte stößt, die außerhalb der analytischen Leistungsfähigkeit des Verfahrens liegen:

a) Der erste Vorbehalt ergibt sich aus der heute permanenten Diskussion um Fragen des Umweltschutzes. Durch häufig zitierte Beispiele von Vergiftungen durch Schwermetalle befürchtet

man, daß das bei unserem Verfahren notwendige Quecksilber bei Analysen in großer Serie zu Gesundheitsschäden führen kann. Diese Furcht ist nach unseren Erfahrungen bei Einhalten der üblichen Sicherheitsvorschriften jedoch unbegründet. So ergab die ständige Kontrolle des Urins der Mitarbeiter während der mehrjährigen Untersuchungen an Amalgamen in unserem Laboratorium in keinem Falle eine Erhöhung des Quecksilbergehaltes gegenüber den Normalwerten von etwa 10 µg Hg/l.

b) Je nach Arbeitsverfahren kann das Spurenkonzentrat so große Mengen an Quecksilbersalzen enthalten,daß für die Bestimmung der Spuren durch AAS die gebräuchliche Acetylen-Luft-Flamme nicht mehr verwendet werden darf: Im Brenner-Zerstäuber-System würde sich das leicht explosive Quecksilberacetylid ansammeln (s. Kap. 4.1.2.). Für die Messungen muß daher die Wasserstoff-Luft-Flamme benutzt werden, die in Industrie-Laboratorien kaum eingeführt ist. Die Umstellung auf dieses System erfordert jedoch keine großen Investitionen; die vorhandenen Acetylen-Luft-Brenner können im allgemeinen auch für diese Flamme mitbenutzt werden.

Im Vergleich zu anderen Anreicherungsverfahren besitzt die Methode des partiellen Lösens einige spezifische Vorteile:

a) Spuren und Matrix werden allein durch Lösen des amalgamierten Probenmaterials in Säure voneinander getrennt. Auflösen des Metalls ist aber für die Spurenbestimmung durch AAS ohnehin erforderlich. Zusätzliche Arbeitsschritte wie bei anderen Anreicherungsverfahren entfallen.

b) Die hier als Matrix und Spur untersuchten Schwermetalle verhalten sich gegenüber Chelatbildnern häufig so ähnlich, daß große Mengen an Hilfskomplexbildnern für die Maskierung der Matrix im Trennprozeß benötigt werden. Bei dem von uns entwickelten Verfahren sind dagegen außer Quecksilber und Säuren keine weiteren Reagenzien notwendig. Da diese Stoffe in hoher Reinheit erhältlich sind, kann der Reagenzienblindwert sehr klein gehalten werden.

c) Durch partielles Lösen können ohne Schwierigkeiten auch Matrixmengen von mehr als 100 g abgetrennt werden. Sofern genügend Probenmaterial zur Verfügung steht, kann das Nachweisvermögen für die Spurenbestimmung damit erheblich verbessert werden.

Die Methode des partiellen Lösens ist also in einer Reihe von Fällen anderen Anreicherungsverfahren überlegen. Dabei ist dieses Trennverfahren nicht nur auf die Anreicherung von edleren Spuren aus metallischen Proben beschränkt. Über eine "Zwischenmatrix" können Elementspuren z.B. auch aus den Salzen der Metalle angereichert werden (Kap. 4.2.10.). Zur

Zeit in unserem Laboratorium laufende Untersuchungen lassen erkennen, daß nach einem modifizierten Löseverfahren auch unedlere Bestandteile aus einer edleren Matrix abgetrennt werden können: Aus Metallen, die bei Temperaturen bis zu 100 °C in hoher Konzentration in Quecksilber zu einem flüssigen Amalgam löslich sind, können mit verdünnter Säure die unedlen Elementspuren in Lösung gebracht werden, ohne daß die Matrix angegriffen wird. Durchgehend flüssige Proben sind für die quantitative Abtrennung deshalb erforderlich, um die Spuren aus der gesamten Matrix zu erfassen. Unter Anwendung dieser Möglichkeit wurde eine Arbeitsvorschrift für die Abtrennung von Zn-Spuren aus reinstem Cadmium entwickelt [143]: Dabei wird 1 g Cadmium in 4,5 g speziell gereinigtem Quecksilber zu einem bei 100 °C flüssigen Amalgam gelöst; die Zn-Spuren werden aus dieser Metallphase durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure in wenigen Minuten quantitativ herausgelöst. Unter Anwendung dieser Variante unseres Verfahrens sind entsprechende Untersuchungen zur Anreicherung unedlerer Metallspuren aus den in Quecksilber besonders gut löslichen Metallen Blei, Indium, Thallium, Wismut und Zinn in Vorbereitung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das partielle Lösen einer mit Quecksilber bedeckten Matrix ein brauchbares Verfahren zur Anreicherung von Elementspuren aus zahlreichen

Reinstmetallen ist. Wegen der einfachen Handhabung und der sicheren Beherrschung der Blindwertprobleme ist diese Methode als Probenvorbereitung besonders zur Spurenbestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie geeignet: Das Nachweisvermögen eines unkomplizierten Bestimmungsverfahrens wird durch einen ebenfalls unkomplizierten Trenn- und Anreicherungsschritt beträchtlich verbessert.

6. Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit war die Spurenanreicherung aus Reinstmetallen nach dem von JACKWERTH und Mitarbeitern entwickelten "Verfahren des partiellen Lösens der Matrix" [15, 16]. Bei diesem Verfahren werden metallische Probenmaterialien an der Oberfläche amalgamiert und bis auf einen kleinen Rest in Säure gelöst; die im Löserückstand angereicherten Elementspuren werden durch Flammen-AAS bestimmt.

1. Es wurde untersucht, auf welche Metalle die Methode angewandt werden kann und unter welchen Arbeitsbedingungen die besten Anreicherungsergebnisse erzielt werden. Als Matrix wurden die Reinstmetalle Aluminium, Blei, Cadmium, Indium, Mangan, Silber, Thallium, Wismut und Zinn eingesetzt; die Probeneinwaagen betrugen im allgemeinen 10 g. Zur Anreicherung wurden die Elementspuren Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In,

Mn, Ni, Pb, Pd, Sn, Tl und Zn ausgewählt. Bei jedem Matrixmetall wurden aus der Gruppe dieser Spuren jeweils die Anreicherung derjenigen Elemente überprüft, die ihrem Normalpotential nach edler sind als die Matrix. Die Spurenkonzentrationen betrugen im allgemeinen wenige ppm.

Insgesamt wurden folgende Ergebnisse erhalten:

a) Aus Aluminium werden beim Lösen in 1,5 N HCl die Elementspuren Cd, In, Pb, Tl und Zn, beim Lösen in 6 N HCl Bi, Cd, Ga, In, Pb und Tl quantitativ angereichert. Ag, Au, Co, Cu, Fe, Ni und Pd werden aus dem Aluminium-Amalgam entnetzt und gehen bei der Anreicherung verloren.

b) Aus Mangan werden die Elementspuren Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd und Tl quantitativ angereichert; für Ga, Sn und Zn liegen die Ausbeuten der Anreicherung zwischen 50 und 80 %. (Vgl. S. 43)

c) Aus Cadmium werden beim Lösen in HBr die Elemente Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd und Sn quantitativ angereichert, beim Lösen in HNO_3 jedoch nur Ag, Au, Bi, Cu, Pb und Pd.

d) Aus Indium werden die Elementspuren Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb und Sn quantitativ, Ag zu 88 %, Au zu 87 % angereichert.

e) Aus Thallium werden Ag, Au, Bi, Cu, Pb und Pd quantitativ, Co, Fe und Ni mit Ausbeuten zwischen 50 und 80 % angereichert.

f) Aus Zinn werden Ag, Au, Bi und Pd quantitativ, Cu zu etwa 75 % angereichert.

g) Aus Blei werden Ag, Au, Bi, Cu und Pd quantitativ angereichert.

h) Aus Wismut werden Ag, Au und Pd quantitativ angereichert.

i) Aus Silber können durch partielles Lösen der Matrix keine Elementspuren angereichert werden, da bei amalgamiertem Silber zunächst allein das an der Oberfläche befindliche Quecksilber aufgelöst und damit die zur Spurenanreicherung notwendige flüssige Metallphase entfernt wird.

Als "quantitativ" angereichert werden Elemente angesehen, deren Anreicherungsausbeute $\geq$ 90 % ist.

2. Es wurden vollständige Analysenvorschriften für die Spurenanreicherung und -bestimmung aus reinstem Aluminium, Cadmium, Indium, Blei und Zinn entwickelt. Die Richtigkeit der Verfahren wurde mit Hilfe synthetischer Eichproben bzw. mit analysierten Metallen überprüft. Für die relative Standardabweichung $\frac{s}{\bar{x}}$ wurden im allgemeinen Werte um 0,05 erhalten; die Nachweisgrenzen lagen - je nach Element und Probeneinwaage - zwischen 0,03 und 2 ppm.

3. Gegenstand weiterer Untersuchungen war die Vereinfachung der Edelmetallanalyse von Erzen und Erzkonzentraten. Um den bei der dokimastischen Edelmetallbestimmung problematischen Treibprozeß zu ersetzen, wurde ein Verfahren zur Abtrennung von Ag, Au und Pd durch partielles Lösen der dort anfallenden Bleireguli entwickelt. Dieses Verfahren wurde an Proben mit Gehalten von 0,8 - 2000 ppm Ag bzw. 0,2 - 10 ppm Au und Pd überprüft; die Richtigkeit wurde durch dokimastische Parallelanalysen bestätigt.

4. Versuche zur Erweiterung des Anwendungsbereiches zeigten, daß nach dem Verfahren des partiellen Lösens auch Metallverbindungen analysiert werden können. Z.B. wurden Elementspuren wie Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Ni, Pb und Tl aus Verbindungen des Aluminiums, Mangans und Zinks angereichert. Die Spurenverunreinigungen wurden aus den Salzlösungen auf amalgamiertem Zink als "Zwischenmatrix" zementiert; die Anreicherung erfolgte durch anschließendes partielles Lösen der Zwischenmatrix.

5. Schwierigkeiten bei der Anreicherung einzelner Elemente sowie unerwartete Ausbeuteverluste wurden anhand der aus der Literatur bekannten Amalgam-Eigenschaften diskutiert.

7. Literaturverzeichnis

1 Welz, B.: Atom-Absorptions-Spektroskopie; Verlag Chemie, Weinheim 1972

2 Massmann, H.: Angew.Chem. 86, 542 (1974)

3 Price, W.J.: Analytical Atomic Absorption Spectrometry; Heyden & Son Ltd., London-New York-Rheine 1972

4 Christian, G.D.; Feldman, F.J.: Atomic Absorption Spectroscopy; John Wiley & Sons Inc., New York-London-Sydney-Toronto 1970

5 L'vov, B.V.: Spectrochim.Acta 17, 761 (1961)

6 Massmann, H.: Spectrochim.Acta 23B, 215 (1968)

7 Massmann, H.: Nonflame Absorption Devices in Atomic Absorption Spectrometry in: Dean, J.A., Rains, Th.C.: Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Vol. 2; Marcel Dekker, New York-London 1971

8 Woodriff, R.: Appl.Spectry. 28, 413 (1974)

9 Höhn, R., Umland, F.: Z.Anal.Chem. 258, 100 (1972)

10 Dean, J.A., Rains, Th.C.: Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Vol.1; Marcel Dekker, New York-London 1969

11 Alkemade, C.Th.J.: Anal.Chem. 38, 1252 (1966)

12 Bock, R.: Methoden der analytischen Chemie, Eine Einführung; Bd. 1: Trennungsmethoden; Verlag Chemie, Weinheim 1974

13 Kellner, H.J.; Specht, W.: Feingehalt und Gewicht des römischen Denars in: Jahrbuch für Numismatik und Geldgeschichte, Jg. 11, Michael Cassleben, Kallmünz 1961

14 Seith, W.; Herrmann, J.: Spectrochim.Acta 1, 548 (1941)

15 Jackwerth, E.; Kulok, A.: Z.Anal.Chem. 257, 28 (1971)

16 Jackwerth, E.; Döring, E.; Lohmar, J.; Schwark, G.: Z.Anal.Chem. 260, 177 (1972)

17 Meyer, J.: Z.Anal.Chem. 219, 147 (1966)

18 Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Auflage; Verlag Chemie, Weinheim 1972

19 Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases; 3. Aufl.; Academic Press Inc., New York 1960

20 Jangg, G., Kirchmayr, H.: Z.Chem. 3, 47 (1963)

21 Jangg, G.: Metall 19, 442 (1965)

22 Hollemann, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57.-70. Auflage; W.de Gruyter & Co., Berlin 1964

23 Tammann, G.; Hinnüber, J.: Z.anorg.allg.Chem. 160, 249 (1927)

24 Erdey-Grúz, T.; Vázsonyi-Zilahy, A.: Z.physikal.Chem. Abt. A, 177, 292 (1936)

25 Jangg, G.; Jedlicka, H.: Electrochim.Acta 13, 671 (1968)

26 Jangg, G.; Bach, H.: Quecksilber und Amalgammetallurgie in: Eger, G.: Handbuch der technischen Elektrochemie, Teil I, 2. Aufl.;Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1961

27 Koch, O.G.; Koch-Dedic, G.A.: Handbuch der Spurenanalyse Teil 1; 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974

28 Specker, H.; Hartkamp, H.: Angew.Chem. 67, 173 (1955)

29 Sandell, E.B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals; 3. Aufl.; Interscience Publishers Inc., New York 1959

30 Milazzo, G.: Elektrochemie - Theoretische Grundlagen und Anwendungen; Springer Verlag, Wien 1952

31 Jangg, G.; Palman, H.: Z.Metallk. 54, 364 (1963)

32 Neeb, R.: Inverse Polarographie und Voltammetrie; Verlag Chemie, Weinheim 1969

33 Kozlowski, M.; Songina, O.: Separation by Liquid Amalgams in: Wilson + Wilson's: Comprehensive Analytical Chemistry Vol. III; Elsevier Scientific Publishing Cy., Amsterdam-Oxford-New York 1975

34 de Wet, J.F.; Haul, R.A.W.: Z.anorg.Chem. 277, 96 (1954)

35 Jackwerth, E.; Messerschmidt, J.: Z.Anal.Chem. 274, 205(1975)

36 Instruction Manual for VARIAN Techtron Model 1000 Atomic Absorption Spectrophotometer; VARIAN Techtron PTY. Ltd.; Melbourne 1972

37 Reynolds, R.J.; Lagden, D.S.: Analyst 96, 319 (1971)

38 Massmann, H.; El Gohary, Z.: Zur Untergrundmessung in der Atomabsorptions-Spektrometrie; Colloquiums-vortrag CSI XVIII, Grenoble 1975

39 Graffmann, G.: Dissertation, Bochum 1969

40 Asmus, E.; Altmann, H.J.; Thomasz, E.: Z.Anal.Chem. 216, 3 (1966)

41 Gilbert, D.D.; Sandell, E.B.: Microchem.J. 4, 491 (1960); Anal.Abstr. 8, 2811 (1961)

42 Kaiser, H.; Specker, H.: Z.Anal.Chem. 149, 46 (1956)

43 Kaiser, H.: Z.Anal.Chem. 209, 1 (1965)

44 Hannibal, W.D.; Ibe, G.; Pfundt, H.; Reuter, W.; Winkhaus, G.: Metall 27, 203 (1973)

45 Arp, V.D.; Kasen, M.B.; Reed, R.P.: NBS Report AFAPL-TR-68-8 (1969)

46 Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie 3.Aufl., Bd. 3; Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1953

47 Informationsblatt der Vereinigten Aluminium-Werke, Berlin-Bonn

48 Burke, K.E.: Analyst 97, 19 (1972)

49 Gomez-Coedo, A.; Dorado, M.T.; Jiminez Seco, J.L.: Revta Metal. 8, 343 (1972); Anal.Abstr. 25, 80 (1973)

50 Höhn, R.; Jackwerth, E.: Spectrochim.Acta 29B, 225 (1974)

51 Lesbats, A.: Annls Chim. 3, 293 (1968); Anal.Abstr. 18, 75 (1970)

52 Zhivopistsev, V.P.; Petrov, B.I.; Selezneva, E.A.; Sibiryakov, N.F.: Trudy Kom. analit. Khim. 16, 80 (1968); Anal.Abstr. 16, 2385 (1969)

53 Zhivopistsev, V.P.; Petrov, B.I.; Selezneva, E.A.; Sibiryakov, N.F.: Trudy Kom.analit.Khim. 17, 304 (1969); Anal.Abstr. 19, 996 (1970)

54 Laverlochère, J.: Chim.Anal. 44, 388 (1962); Anal.Abstr. 10, 2185 (1963)

55 Căldăraru, H.: Rev.Chim., Bucharest, 14, 349 (1963); Anal.Abstr. 12, 3778 (1965)

56 Pohl, F.A.: Z.Anal.Chem. 142, 19 (1954)

57 Fukasawa, T.; Tsunekawa, O.; Mizuike, A.: Japan Analyst 19, 443 (1970); Anal.Abstr. 21, 3238 (1971)

58 Vasil'eva, L.S.; Gromoshinskaya, T.F.: Zh.prikl.Spektrosk. 1, 324 (1964); Anal.Abstr. 13, 6128 (1966)

59 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 35, Teil A; 8. Auflage: Verlag Chemie Weinheim 1950

60 Müller, R.; Hölzl, F.: Z.Anorg.Chem. 121, 103 (1922)

61 Muzgin, V.N.; Gladȳsheva, L.A.: Zav.Lab. 34, 1076 (1968) Anal.Abstr. 18, 184 (1970)

62 Erko, V.F.; Bugaeva, N.I.: Fiz.Sb.L'vovsk.Univ. 1958, 490; Anal.Abstr. 7, 1347 (1960)

63 Lovasi, J.; Zombory, L.: Microchem. J. 11, 277 (1966); Anal.Abstr. 14, 5975 (1967); Z.Anal.Chem. 230, 73 (1967)

64 Israel, Y.: Bull.Res.Counc.Israel, C, 5, 171 (1956); Anal.Abstr. 4, 2607 (1957)

65 Pöcze, L.: Kohászati Lapok 96, 179 (1963); Anal.Abstr. 11, 1204 (1964)

66 Stepin, V.V.; Barbash, T.L.; Silaeva, E.V.; Rakhmatulina, L.G.; Morozova, O.V.: Trudy vses.nauchno-issled.Inst. standart. Obraztsov, 3, 124 (1967); Anal.Abstr. 16, 1258 (1969)

67 Goryushina, V.G.; Biryukova, E.Ya.: Zh.analit.Khim. 24, 580 (1969); Anal.Abstr. 19, 2888 (1970)

68 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3. Aufl. Bd. 12; Urban & Schwarzenberg; München-Berlin 1960

69 Temmermann, E.; Verbeek, F.: Anal.Chim.Acta 50, 505 (1970)

70 Rajić, S.R.; Marković, S.V.: Anal.Chim.Acta 50, 169 (1970)

71 Jackwerth, E.: Z.Anal.Chem. 216, 73 (1966)

72 Kuz'min, N.M.; Solomatin, V.S.; Galaktionova, A.N.; Kuzovlev, I.A.: Ž.Anal.Chim. 24, 725 (1969); Anal.Abstr. 19, 3740 (1970)

73 Ustimov, A.M.; Tember, G.A.; Čalkov, H.Ja.: Zav.Lab. 37, 660 (1971); Z.Anal.Chem. 261, 55 (1972); Anal.Abstr. 22, 2129 (1972)

74 Marchenko, P.V.; Vdovenko, M.E.; Nabivanets, B.I.; Obolonchik, N.V.; Spivakovskaya, N.E.: Zav.Lab. 27, 638 (1961); Anal.Abstr. 9, 571 (1962)

75 Pantaler, R.P.; Lebed', N.B.; Semenova, L.N.: Trudy Kom.Anal.Chim. 16, 24 (1968); Anal.Abstr. 16, 2367 (1969)

76 Tiptsova-Yakovleva, V.G.; Dvortsan, A.G.: Zav.Lab. 37, 676 (1971); Anal.Abstr. 22, 2130 (1972)

77 Tiptsova-Yakovleva, V.G.; Dvortsan, A.G.; Semenova, I.B.: Ž.Anal.Chim. 25, 686 (1970); Z.Anal.Chem. 257, 65 (1971)

78 Grushina, N.V.; Tsevun, V.I.; Khrapchenkova, G.V.; Erdenbaeva, M.I.; Kozin, L.F.: Z.Anal.Chim. 21, 980 (1966); Anal.Abstr. 15, 3202 (1968)

79 Czakow, J.: Chem.Anal. (Warsaw) 12, 981 (1967); Z.Anal. Chem. 242, 118 (1968); Anal.Abstr. 15, 7179 (1968)

80 Jackwerth, E.; Höhn, R.; Koos, K.: Z.Anal.Chem. 264, 1 (1973)

81 Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 34, Teil A Lief. 2; Verlag Chemie Weinheim 1962

82 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 33; Verlag Chemie Weinheim 1959

83 Römpp, Chemie-Lexikon; 7. Aufl.; Franckh'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart 1973

84 Calkow, N.Ja.; Ustimow, A.M.; Judelevič, I.G.: Ž.Anal. Chem. 28, 678 (1973); Z.Anal.Chem. 270, 301 (1974)

85 Yudelevich, I.G.; Buyanova, L.M.; Shaburova, V.P.; Starshinova, N.P.: Izv.sib.Otdel.Akad.Nauk SSSR, Ser. khim.Nauk 2, 98 (1969); Anal.Abstr. 19, 1102 (1970)

86 Duke, J.F.: A Spectrochemical Method for the Determination of Trace Impurities in Indium in: Brooks, M.S.; Kennedy, J.K.: Ultrapurification of Semiconductor Materials; The Macmillan Cy.; New York 1962

87 Conradi, G.; Kopanica, M.: Chemist Analyst 53, 4 (1964); Anal.Abstr. 12, 1661 (1965); Z.Anal.Chem. 218, 315 (1966)

88 Pohl, F.A.; Bonsels, W.: Z.Anal.Chem. 161, 108 (1958)

89 Kasiura, K.: Chemia analit. 11, 141 (1966); Anal.Abstr. 14, 2473 (1967)

90 Tu Yen; Yung-Hui Hsieh: Chem.Bull., Peking, 2, 16 (1960); Anal.Abstr. 9, 2682 (1962)

91 Musil, J.; Kopanica, M.: Chemist Analyst 55, 9 (1967); Anal.Abstr. 14, 2474 (1967); Z.Anal.Chem. 229, 68 (1967)

92 Kopanica, M.; Conradi, G.; Přibil, R.: Zav.Lab. 30, 1181 (1964); Anal.Abstr. 13, 568 (1966)

93 Caldararu, H.: Rev. Chim. (Bucarest) 14, 39 (1963); Z.Anal.Chem. 201, 155 (1964)

94 Kasiura, K.: Chem.Anal. (Warsaw) 11, 141 (1966); Z.Anal.Chem. 234, 312 (1968)

95 Kasiura, K.: Chemia analit. 13, 849 (1968); Anal.Abstr. 17, 3354 (1969)

96 Pearse, R.W.B.; Gaydon, A.G.: The Identification of Molecular Spectra; Chapman & Hall Ltd., London 1950

97 Kozin, L.F.: Tr.Inst.Khim.Nauk, Akad.Nauk Kaz.SSR 9, 71 (1962); Chem. Abstr. 59, 6092 h (1963)

98 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 38; 8. Aufl.; Verlag Chemie Weinheim 1940

99 Jackwerth, E.; Lohmar, J.; Schwark, G.: Z.Anal.Chem. 260, 101 (1972)

100 Chalkov, N.Ya.; Yudelevich, I.G.; Ustimov, A.M.: Izv.sib.Otdel. Akad.Nauk SSSR, 1972 (12), Ser.khim.Nauk, (5) 161; Anal.Abstr. 26, 2576 (1974)

101 Yudelevich, I.G.; Buyanova, L.M.; Protopopova, N.P.; Voevodina, N.V.: Zh. analit.Khim. 25, 153 (1970); Anal.Abstr. 21, 99 (1971)

102 Kozin, L.F.; Davydenko, O.G.: Trudy Inst.Khim.Nauk, Akad.Nauk KazSSR, 9, 157 (1962); Anal.Abstr. 11, 2110 (1964)

103 Artyukhin, P.I.; Gil'bert, E.N.; Pronin, V.A.: Trudy Kom.analit. Khim. 16, 169 (1968); Anal.Abstr. 16, 2331 (1969)

104 Alimarin, I.P.; Yakovlev, Yu, V.; Shchulepnikov, M.N.; Vlasov, D.A.; Chernov, G.M.; Surkov, Yu. A.: Zhur.Anal. Khim. 16, 213 (1961); Anal.Abstr. 8, 4962 (1961)

105 Jackwerth, E.: Z.Anal.Chem. 271, 120 (1974)

106 Goryushina, V.G.; Biryukova, E.Y.: Ž.Anal.Chim. 24, 580 (1969); Z.Anal.Chem. 251, 266 (1970); Anal.Abstr. 19, 2888 (1970)

107 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Bd. 17; 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München-Berlin-Wien 1966

108 Shokol, A.A.; Kozin, L.F.: Ukrain.Khim.Zhur. 25, 249 (1959); Chem. Abstr. 53, 19620 d (1959)

109 Berecka, M.: Chem. Anal., Warsaw, 7, 223 (1962); Anal. Abstr. 9, 4124 (1962)

110 Medina, R.: Z.Anal.Chem. 271, 346 (1974)

111 Rubel, S.; Nguyen Trong Tinh: Chemia analit. 17, 369 (1972); Anal.Abstr. 23, 4566 (1972)

112 Maenhaut, W.; Adams, F.; Hoste, J.: Anal.Chim.Acta 59, 209 (1972)

113 Aref'eva, T.V.; Pats, R.G.: Sbornik Nauch. Trudy, Gos. Nauch. Inst.Tsvet.Met. 1955 (10), 353; Anal.Abstr. 3, 3319 (1956)

114 Naumann, R.; Schmidt, W.: Z.Anal.Chem. 239, 1 (1968)

115 Marczenko, Z.; Kasiura, K.: Chemia analit. 10, 449 (1965); Anal.Abstr. 13, 4770 (1966); Z.Anal.Chem. 223, 198 (1966)

116 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 46, Teil D; 8. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974

117 Ovnic, V.; Gomiscek, S.: Erzmetall 26, 179 (1973); Anal.Abstr. 25, 3762 (1973)

118 Witkowska, S.; Filasiewicz, W.: Chem.Anal., Warsaw, 7, 211 (1962); Anal.Abstr. 9, 4125 (1962)

119 Degtjareva, O.F.; Ostrovskaja, M.F.: Ž.Anal.Chim. 20, 814 (1965); Z.Anal.Chem. 223, 199 (1966); Anal.Abstr. 14, 1366 (1967)

120 Schottak, A.; Schweiger, H.: Erzmetall 19, 180 (1966); Z.Anal.Chem. 233, 71 (1968); Anal.Abstr. 14, 6058 (1967)

121 Ustimov, A.M.; Chalkov, N.Ya.: Zav.Lab. 37, 931 (1971); Anal.Abstr. 22, 3075 (1972)

122 Bianchini, A.; Lanfranco, G.: Chimica Ind., Milano, 48, 816 (1966); Anal.Abstr. 14, 7429 (1967)

123 Karabash, A.G.; Bondarenko, L.S.; Morozova, G.G.; Peizulayev, Sh.I.: Zhur.Anal.Khim. 15, 623 (1960); Anal.Abstr. 8, 1895 (1961)

124 Jedrzejewska, H.; Malusecka, M.: Chemia analit. 12, 579 (1967); Anal.Abstr. 15, 4636 (1968); Z.Anal.Chem. 246, 335 (1969)

125 Corbett, J.A.: Metallurgia, Manchr, 65, 43 (1962); Anal.Abstr. 9, 3137 (1962)

126 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 47 8. Aufl.; Verlag Chemie Weinheim 1971

127 Ehrlich, G.; Rexer, E.: Wiss.Z.Techn.Hochsch.Chem., Leuna-Merseburg 6, 207 (1964)

128 Bratzel, Jr., M.P.; Chakrabarti, C.L.; Sturgeon, R.E.; McIntyre, M.W.; Haig Agemian: Anal.Chem. 44, 372 (1972)

129 Spitzer, H.; Tesik, G.: Z.Anal.Chem. 232, 40 (1967)

130 Beamish, F.E.; Van Loon, J.C.: Minerals Sci.Engng. 4, 3 (1972)

131 Fukuda, K.; Mizuike, A.: Japan Analyst 17, 65 (1968); Anal.Abstr. 17, 1966 (1969)

132 Kolpakova, N.A.; Nemtinova, G.M; Kaplin, A.A.: Zav. Lab. 35, 529 (1969); Anal.Abstr. 19, 160 (1970)

133 Jackwerth, E.; Willmer, P.G.: Talanta, im Druck

134 Ullmann Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl.; Bd. 18; Urban & Schwarzenberg, München-Berlin-Wien 1967

135 Yudelevich, I.G.; Kovaleva, V.G.: Sb.Trud.Vses.Nauch.-Issled. Gorn.-Metallurg.Inst.Tsvet.Met. 1959 (5), 202; Anal.Abstr. 8, 4591 (1961)

136 Panday, V.K.; Ganguly, A.K.: Atom.Absorption Newsl. 7, 50 (1968); Anal.Abstr. 17, 2562 (1969)

137 Baranova, L.L.; Solodovnik, S.M.: Ž.Anal.Chim. 19, 588 (1964); Z.Anal.Chem. 240, 53 (1968); Anal.Abstr. 12, 4496 (1965)

138 Chalkov, N.Ya.; Ustimov, A.M.: Zav.Lab. 37, 149 (1971); Z.Anal.Chem. 258, 321 (1972); Anal.Abstr. 21, 4061 (1971)

139 Biryukova, E.Ya.; Razumova, L.S.; Goryushina, V.G.: Zh. analit.Khim. 27, 1207 (1972); Anal.Abstr. 25, 2234 (1973)

140 Jackwerth, E.: Z.Anal.Chem. 211, 254 (1965); Anal. Abstr. 13, 5502 (1966)

141 Konovalov, E.E.; Peizulayev, Sh.I.; Pinchuk, G.P.; Larionova, I.E.; Kondrat'eva, L.I.: Zhur.Anal.Khim. 18, 624 (1963); Anal.Abstr. 11, 2572 (1964)

142 Jackwerth, E.; Berndt, H.: Anal.Chim.Acta 74, 299 (1975)

143 Jackwerth, E.; Messerschmidt, J.: Erzmetall 27, 537 (1974)

Herrn Prof. Dr. E. Jackwerth danke ich für die Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. H. Massmann bedanke ich mich für die anregenden Diskussionen, bei Frl. E. Döring und Frl. K. Koos für Hilfen bei einigen Versuchsreihen.

Ein Teil des hier untersuchten Probenmaterials wurde von Herrn Dr. E. Wunderlich zur Verfügung gestellt, in dessen Laboratorium auch die dokimastischen Vergleichsanalysen durchgeführt wurden; ihm und der Fa. PREUSSAG AG Metall, Goslar, danke ich dafür sehr herzlich.

Lebenslauf

5.7.1943	Als Sohn der Eheleute Paul und Elise Höhn in Neiße (Schlesien) geboren
Ostern 1950 - Ostern 1954	Besuch der Zeughaus-Schule in Oldenburg i.O. bzw. der Klostermarkt-Schule in Mülheim/Ruhr
Ostern 1954 - Ostern 1963	Besuch des Städtischen mathematisch-naturwissenschaftlichen und neusprachlichen Gymnasiums Mülheim/Ruhr
25.2.1963	Reifeprüfung
1.4.1963 - 30.9.1964	Ableistung des Grundwehrdienstes bei der Bundeswehr
WS 1964/65 - WS 1970/71	Studium der Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
13.-19.7.1967	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
6.2.1970	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
April 1970 - Januar 1971	Anfertigung der Diplom-Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Umland, Münster Thema: Der Matrix-Effekt bei der atom-absorptions-spektrometrischen Bestimmung am Beispiel Eisen, Kobalt und Nickel
ab März 1971	Anfertigung der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Jackwerth im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

Bamberger Fotodruck
GmbH & Co. KG.
Schadel & Wehle
86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b · Telefon: 0951/21617